

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

141. BAND

ZWEITES HEFT

MIT 21 ABBILDUNGEN IM TEXT



SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1954

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 58.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

**Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.**

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Vertriebsvertretung im Ausland:

Lange, Maxwell & Springer Ltd., 242 Marylebone Road, London N. W. 1

Band 141	Inhaltsverzeichnis.	Heft 2
	Originalabhandlungen.	Seite
Pohl, F. A., Methoden zur spektrochemischen Spurenanalyse. III. Zur Spurenanalyse von Gesteinen und Bodenproben.		81
Glemser, O., E. Raulf und K. Giesen, Photometrische Schnellbestimmung von Aluminium, Eisen und Titan in Tonen und feuerfesten Stoffen. Mit 5 Textabbildungen		86
Srirama Murty, P., und Bh. S. V. Raghava Rao, Die analytische Chemie des Zirkoniums.		93
Purushottam, A., und Bh. S. V. Raghava Rao, Phenylessigsäure, ein neues Reagens auf Thorium		97
Stempel, B., Alkalimetrische Bestimmung von Jod		100
Stempel, B., Argentometrische Bestimmung von Jod (Makro- und Mikrobestimmung)		101
Fuchs, W., H. E. Hömig und A. Leyer, Das Problem der Behandlung von Gleichgewichten mit vielen Komponenten im Rahmen der Technologie des Kesselspeisewassers. Mit 13 Textabbildungen		102

Aus dem Institut für Mikrochemie der Technischen Hochschule Graz
(Leiter: Prof. Dr. Ing. GEORG GORBACH).

Methoden zur spektrochemischen Spurenanalyse.

III. Zur Spurenanalyse von Gesteinen und Bodenproben.

Von
F. A. POHL.

(Eingegangen am 8. Oktober 1953.)

Die Bestimmung der Spurenelemente in Gesteinen hat seit den geochemischen Forschungen V. M. GOLDSCHMIDTS besondere Beachtung erfahren. In Kulturböden besteht für die Kenntnis des Gehaltes an Spuren durch die Entdeckung der physiologischen Bedeutung verschiedener Spurenelemente und durch das Auftreten von Mangelkrankheiten bei Pflanze und Tier als Folge der Verarmung des Bodens an diesen Elementen ebenfalls besonderes Interesse. Während Einzelbestimmungsmethoden für die Spurenelemente bereits in größerer Zahl entwickelt wurden, sind in der Literatur nur wenige Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung einer Reihe interessierender Elemente enthalten.

Die bei der Spurenanalyse von Gesteinen und Bodenproben zu bestimmenden metallischen Elemente gehören neben einigen anderen in der Hauptsache der Schwefelwasserstoff- und Ammoniumsulfidgruppe an. Zu ihrem Nachweis und zur halbquantitativen Bestimmung wird die Spektralanalyse häufig angewendet. Zur empfindlicheren und genaueren Ermittlung ist jedoch die Trennung der Spurenmetalle von Kieselsäure, Erdalkalien, Alkalien, ferner von Aluminium, Eisen und Titan erforderlich, um sie dann einer geeigneten Bestimmungsmethode zuzuführen. Für diese Trennung haben sich seit Einführung zahlreicher organischer Reagenzien in die chemische Analyse neue, von den klassischen Verfahren^{1, 2} abweichende, Möglichkeiten ergeben³.

Wir haben an dieser Stelle Verfahren für die spektrochemische Spurenanalyse von Wässern⁴ und pflanzlichen Materialien⁵ beschrieben, deren allgemeine Grundlagen auch bei der Untersuchung von Gesteinen und Bodenproben anwendbar sind. Im folgenden seien die Besonderheiten der einzelnen Abschnitte der Spurenanalyse dieser Stoffe kurz erläutert.

Vorbereitung der Probe.

Beim Transport, Zerkleinern und Sieben der Proben ist die Verunreinigung mit Elementen, die bei der Spurenanalyse erfaßt werden, sorgfältig zu vermeiden. Für den Transport sind Behälter aus Karton oder Aluminium, die man mit Papier auskleidet, zweckmäßig. Das Zerkleinern von Gesteinen erfolgt in Stahlmörsern, deren chemische

Zusammensetzung man überprüft. Hochlegierte Stähle sind wegen Verunreinigungsgefahr ungeeignet. Zuweilen gelingt das Zerkleinern durch Abschrecken des erhitzten Gesteins mit kaltem Wasser. Zum Zerreiben eignen sich Achatschalen. Von Bodenproben verwendet man nur den durch ein 2 mm-Sieb hindurchgehenden Feinboden, den man in der Achatschale zerreibt. Als Siebmateriale ist Eisen oder Aluminium geeignet. Vernickeltes Eisen, Kupfer, Messing usw. sind zu vermeiden.

Entfernen von Kieselsäure und Eisen.

Wie bereits bei der Spurenanalyse pflanzlicher Materialien ausgeführt wurde, ist das Flußsäureverfahren nach BERZELIUS zur Entfernung von Kieselsäure am geeignetsten, da es schnell durchführbar ist und dabei keine Verluste an interessierenden Spurenelementen zu befürchten sind. Wir wenden das Verfahren auch bei Gesteinen und Bodenproben an. Von den Elementen, die hierbei ein unlösliches Sulfat bilden, sind Calcium, Strontium und Blei kaum in einer Konzentration in der Probe enthalten, die beim vorliegenden Verfahren zu Störungen führen könnte. Ist dagegen Barium in nennenswerter Menge (mehr als 0,1%) in der Probe vorhanden, so tritt dieses in der zur Anreicherung zu extrahierenden Lösung der Probe als unlösliches Bariumsulfat auf. Es muß daher bei einem solchen Probematerial an Stelle von Schwefelsäure Perchlorsäure verwendet werden, wobei Verluste an Chrom und Mangan durch Verdampfen auftreten. Wird auf die Erfassung dieser Elemente in einer bariumreichen Probe Wert gelegt, so ist statt des Flußsäureaufschlusses der Sodaaufschluß⁸ vorzunehmen.

Für die Entfernung von Eisen ist das bereits beschriebene Verfahren der kombinierten Chlorid- und Rhodanidextraktion⁵ auch bei sehr großen Eisenmengen ohne Schwierigkeiten anwendbar. Bei Vorhandensein von mehreren Hundert Milligramm Eisen ist dieses nach der Trennung im Spurenkonzentrat gerade noch nachweisbar.

Die Anreicherung der Spurenmetalle.

Nach dem Abrauchen der Kieselsäure und Entfernen des Eisens befinden sich neben den Spurenmetallen, Alkalien und Erdalkalien noch mehr oder weniger große Mengen Aluminium und Titan in der Problelösung. Die extraktive Anreicherung der Spurenmetalle soll daher mit Reagenzien erfolgen, die mit Aluminium und Titan keine extrahierbaren Komplexe bilden oder die spezifische Maskierung dieser Elemente gestatten.

Nach verschiedenen Versuchen fanden wir im Ammoniumpyrrolidindithiocarbaminat⁶, dem Ammoniumsalz des sogenannten T-Carbats⁷, und Dithizon die geeigneten Reagenzien, welche Aluminium und Titan nicht erfassen. Das Ammoniumsalz des T-Carbats erübrigt einerseits die bei

Verwendung der Natriumsalze notwendige Korrektur des p_H -Wertes nach jeder Extraktion bei schlecht gepufferten Lösungen und ist ferner bei niedrigen p_H -Werten weniger zersetzlich als das handelsübliche Natriumdiäthylthiocarbaminat. Zur Verbesserung der Extraktion von Chrom, welches in den vorliegenden Proben in weit größeren Mengen als in Wässern oder pflanzlichen Materialien auftreten kann, oxydieren wir vorhandenes Chrom vor der Extraktion zu Cr^{6+} , das mit dem Carbaminatreagens einen mit Chloroform aus saurer Lösung sehr gut extrahierbaren blaugrünen Komplex bildet. Wir extrahieren den Hauptteil der vorhandenen Spurenmetalle mit dem Carbaminatreagens bei p_H 3–4 und beenden die Anreicherung gemeinsam mit Dithizon, welches den Endpunkt der Extraktion empfindlich anzeigt.

Auf diesem Wege werden die folgenden Elemente erfaßt:

Ag, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, (Pt), Sn, V und Zn. Außerdem werden As, Au und Tl extrahiert, wenn die Eisentrennung bei sehr geringen Eisengehalten unterbleiben kann, da diese Elemente bei der Rhodanextraktion mit dem Eisen in der wäßrigen Phase verbleiben.

Ausführung der Spurenanalyse.

Das unter Vermeidung von Verunreinigungen vorbehandelte, feingepulverte Probematerial wird lufttrocken zur Spurenanalyse verwendet und der Gehalt an Feuchtigkeit gesondert bestimmt. Mit Gesteinsproben wird ohne Veraschung nach der unten angegebenen Vorschrift verfahren. Bei Bodenproben wird die Einwaage in einer Platinschale über Nacht bei 450–500° C im Muffelofen unter Luftzutritt verascht und die Veraschung nach Befeuchten mit destilliertem Wasser und einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure zu Ende geführt. Sollen die Spurenmetalle in Bodenextrakten (mit destilliertem Wasser, Essigsäure, Citronensäure, Salzsäure) ermittelt werden, so extrahiert man das lufttrockene Probematerial*, engt den filtrierten Extrakt in einer Quarzschale am Wasserbade ein und verascht nach Überführung in einen Platintiegel und Eintrocknen wie oben beschrieben. Die Einwaage beträgt bei Gesteinsproben 1–2 g, bei Bodenproben zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an Spurenmetallen ebenfalls 1–2 g. Zur Gewinnung der Bodenextrakte nimmt man 5–20 g der lufttrockenen Bodenprobe.

1. Der Aufschluß des Probenmaterials.

Die Einwaage der Gesteinsprobe bzw. der Veraschungsrückstand der Bodenprobe im Platintiegel wird mit destilliertem Wasser durchfeuchtet und hierauf mit 10 ml reinster Flußsäure und 2 ml konzentrierter Schwefelsäure (bei bariumreichen Proben Perchlorsäure) versetzt. Nun wird auf dem Sandbad vorsichtig erhitzt. Bei Auftreten stärkeren Schäumens unterbricht man die Erhitzung. Hierauf dampft man fast zur Trockne ein und erhitzt nach Zusatz von weiteren 5 ml Flußsäure (und Umrühren mit einem Platindraht) bis zum Auftreten von SO_3 -Dämpfen. Nach abermaligem Zusatz von 5 ml Flußsäure läßt man auf dem Sandbad eintrocknen und raucht die Schwefelsäure vollständig ab.

* Über die geeignetste Art der Extraktion zur Feststellung des von den Pflanzen aufnehmbaren Spurengehaltes herrscht noch keine Klarheit. (Vgl. ^{8, 9, 10, 11.})

2. Die Trennung von Eisen.

Reagenzien: Salzsäure 6,5 n; Salzsäure normal; Äthyläther; Wasserstoffperoxyd 30%ig; Ammoniumrhodanid 20%ige wäßrige Lösung; Natriumdithionit p. a. fest; Kaliumchlorat p. a. fest.

Man spült den Rückstand im Platintiegel mit 6,5 n Salzsäure quantitativ in eine Quarzschale und setzt insgesamt 50 ml dieser Säure zu. Nach Zufügen von 5 Tropfen 30%igem Wasserstoffperoxyd erhitzt man bis nahe an den Siedepunkt, wobei sich der Rückstand lösen soll. (Unlösliches kann aus nicht aufgeschlossenen Silicaten oder Quarz bestehen und ist nach Filtration mit Flußsäure wie oben abzurauchen. Hierbei zurückbleibende Sulfate spült man mit 6,5 n Salzsäure zur Lösung zurück.)

Die klare Lösung wird nun unter der Wasserleitung abgekühlt und unter Nachspülen mit 6,5 n Salzsäure quantitativ in einen 100 ml Schütteltrichter übergeführt.

Man schüttelt hierauf viermal mit je 25–30 ml Äthyläther aus, wobei man stets nach dem Scheiden der Schichten die Ätherschicht von oben mit Capillare und Saugglocke absaugt und die Ätherextrakte vereinigt. Die salzsaure Phase spült man quantitativ in eine Quarzschale, setzt 1 ml konzentrierte Salpetersäure zu und verdampft auf dem Wasserbad (= Lösung 2a).

Von den vereinigten Ätherextrakten destilliert man nach Zusatz von 25 ml n Salzsäure den Äther ab, kühlt und bringt unter Nachwaschen mit insgesamt 25 ml n Salzsäure in einen 100 ml-Schütteltrichter. Nun setzt man 3 ml 20%ige Ammoniumrhodanidlösung und in kleinen Anteilen festes Natriumdithionit (p. a.) zu. Nach jeder Dithionitzugabe schüttelt man um und wartet etwas ab, da die Reduktion des dreiwertigen Eisens nicht augenblicklich abläuft. Nachdem sich die Lösung von rot nach hellgelb verfärbt hat, setzt man noch etwa die Hälfte der verbrauchten Menge an Dithionit als Überschuß zu und extrahiert dreimal mit je 25–30 ml Äthyläther, wobei man jedesmal etwas Dithionit und einige Tropfen Rhodanidlösung zusetzt. Beim Absaugen der Ätherschicht mit der Capillare halte man den Schütteltrichter so kurz als möglich offen und bewege ihn wenig, um den Zutritt von Luft-sauerstoff auf ein Mindestmaß zu beschränken.

Die vereinigten Ätherextrakte fügt man zu der abgekühlten, bereits teilweise eingeeengten Lösung 2a, verdampft den Äther und bringt auf dem Wasserbad zur Trockne. Zuletzt setzt man wiederholt einige Tropfen konzentrierte Salpetersäure zu, bis alles Rhodan zerstört ist, was am Ausbleiben der Farbreaktion beim Säurezusatz erkannt wird. Man kocht nun mit 5 ml konzentrierter Salpetersäure und etwas Kaliumperchlorat etwa zwei Minuten lang und trocknet schließlich auf dem Sandbad ein. Der Trockenrückstand wird mit verdünnter Salzsäure befeuchtet und mit 300 ml destilliertem Wasser (unter Erhitzen) in Lösung gebracht.

3. Die extraktive Anreicherung der Spurenmetalle.

Reagenzien: Salzsäure (1:1); Ammoniak (2:3); Ammoniumtartrat 10%ige wäßrige Lösung; Ammoniumpyrrolidindithiocarbaminat 3%ige wäßrige Lösung; Dithizon 0,01%ig in Chloroform; Merk-Spezialindicatorpapier; Chloroform p. a.

Die abgekühlte Lösung bringt man in einen 500 ml-Schütteltrichter, setzt 30 ml 10%ige Ammoniumtartratlösung zu und stellt durch Zutropfen von Ammoniak bzw. Salzsäure und Tüpfeln auf Indikatorpapier auf p_H 3,5–4 ein. Nach Zusatz von 2 ml 3%iger wäßriger Lösung von Ammoniumpyrrolidindithiocarbaminat schwenkt man um und schüttelt mit etwa 20 ml Chloroform aus. Nach dem Absitzen und Ablassen der Chloroformphase wiederholt man den Vorgang des Reagenszusatzes und Ausschüttelns 3–5 mal bis die Chloroformphase nach dem Absitzen farblos erscheint. Nun bringt man durch Zutropfen von Ammoniak (2:3) auf p_H 8–9 und schüttelt nach Zugabe von 2 ml Carbaminatreagenslösung mit je 20 ml 0,01%iger Dithizonlösung in Chloroform aus, bis die Chloroformphase nach dem Absitzen unverändert grün bleibt.

Die vereinigten Chloroformextrakte werden nach dem Abdestillieren von Chloroform in eine Quarzschale übergeführt, mit 10 μ l 0,1%iger Berylliumlösung versehen, verascht und nach dem Lösen und Auffüllen auf 0,1 ml⁵ der spektralanalytischen Bestimmung⁴ wie früher beschrieben zugeführt.

Mit dem beschriebenen Verfahren werden bei einer Einwaage von 1 g die Elemente Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pd und V von 1 μ g, Bi, Pb, Sn, Zn von 5—10 μ g aufwärts erfaßt. Im allgemeinen ist diese Empfindlichkeit ausreichend, kann jedoch durch Vergrößerung der Einwaage oder zur qualitativen Übersicht durch Auftrocknen des gesamten Spurenkonzentrates auf eine Kohlenelektrode um etwa eine halbe Zehnerpotenz vergrößert werden. Bei Bodenanalysen aus dem oststeirischen Kobaltmangelgebiet (weniger als 1 mg/kg Co) waren Einwaagen von 2—3 g erforderlichlich.

Störungen durch Koinzidenzen.

Bei Verwendung von Spektrographen kleiner Dispersion treten bei manganreichen Proben Koinzidenzen mit Manganlinien auf, durch welche einige zur Analyse angegebene⁴ Linien von Spurenmعادallen für die Be-

Tabelle 1. *Spektrallinien zur Spurenanalyse von Gesteinen und Bodenproben, die bei Verwendung des Spektrographen für Chemiker von Zeiß frei von Störungen durch Koinzidenzen sind.*

Linie des Spurenmعادalles	Störung durch Lösungsgenossen
Cd II 2265,0	Ni 2264,5
Cd I 2288,0	—
Co 2286,2	—
Co 2307,9	—
Cr II 2843,3	—
Cu I 3247,5	—
Cu I 3274,0	V II 3276,1; 3271,1
Mo 2848,2	—
Mo I 3194,0	—
Ni 2303,0	—
Ni 2316,0	—
Ni I 3002,5	V II 3001,2
Pb I 2833,1	—
Pb I 3683,5	—
V II 3093,1	—
V II 3102,3	Ni I 3101,9; 3101,6
Zn I 3302,6	—
Zn I 3345,0	—

Die Berylliumlinien Be I 2348,6; Be 2494,4; Be II 3130,4; und Be 3321,1 sind frei von Koinzidenzen mit Manganlinien.

stimmung ausfallen. In Tab. 1 sind Linien angeführt, die auch bei manganreichen Probematerialien frei von Störungen sind. Versuche zur Ausschaltung von Mangan beim Vorgang der Anreicherung sind derzeit im Gange, worüber später berichtet werden soll.

Zuletzt sei nochmals auf die Beachtung peinlichster Sauberkeit bei den verwendeten Arbeitsgeräten und die ständige Kontrolle des Reinheitsgrades der verwendeten Reagenzien durch Blindwertbestimmung hingewiesen.

Zusammenfassung.

Es wird ein Verfahren zur Spurenanalyse von Gesteinen und Bodenproben durch extraktive Anreicherung und spektralanalytische Bestimmung beschrieben. Die Spurenmetalle werden von Alkalien, Erdalkalien, Kieselsäure, Eisen, Aluminium und Titan getrennt. Die Kieselsäure wird mit Flußsäure abgeraucht, Eisen durch kombinierte Chlorid-Rhodanidextraktion abgetrennt und die Spuren werden aus der Lösung der restlichen Hauptbestandteile mit Ammoniumpyrrolidindithiocarbaminat und Dithizon selektiv mit Chloroform extrahiert. Störungen durch Koinzidenzen bei manganreichen Proben werden angeführt und störungsfreie Linien für die Verwendung kleiner Spektrographen genannt. Das Verfahren erfaßt etwa 15 Elemente von 1 μg aufwärts bei einer Einwaage von 1 g Probenmaterial.

Literatur.

- ¹ HILLEBRAND, W. F.: The Analysis of Silicate and Carbonate Rocks, Washington 1919. — ² DITTLER, E.: Gesteinsanalytisches Praktikum, W. de Gruyter & Co, Berlin 1933. — ³ MITCHELL, R. L., u. R. O. SCOTT: J. Soc. chem. Ind. (London), 66, 330 (1947). — ⁴ POHL, F. A.: diese Z. 139, 241 (1953). — ⁵ POHL, F. A.: diese Z. 139, 423 (1953). — ⁶ SCHÖFFMANN, E.: unervöffentlicht. — ⁷ GLEU, K., u. R. SCHWAB: Angew. Chem. 62, 320 (1950). — ⁸ MITCHELL, R. L.: The spectrographic analysis of soils, plants and related materials, Harpenden 1948. — ⁹ THUN, R.: Methodenbuch Bd. I, Untersuchung der Böden, Berlin 1941. — ¹⁰ BERL, E., u. G. LUNGE: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Bd. III, Springer, Berlin 1923. — ¹¹ OERTEL, A. C.: J. Soc. chem. Ind. 63, 379 (1944).

Priv. Doz. Dr. Ing. F. A. POHL,

Technische Hochschule Graz, Institut für Mikrochemie, Schlögelgasse 9.

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen
und dem Forschungsinstitut der Feuerfest-Industrie, Bonn.

Photometrische Schnellbestimmung von Aluminium, Eisen und Titan in Tonen und feuerfesten Stoffen.

Von

OSKAR GLEMSEK, ERICH RAULF und KURT GIESEN.

Mit 5 Textabbildungen.

(Eingegangen am 4. November 1953.)

Schon lange ist es ein Bedürfnis der Industrie der feuerfesten Stoffe, die langwierige Analyse ihrer Produkte durch ein Schnellverfahren abzukürzen. Es wurde deshalb von uns, wie nachstehend beschrieben, eine photometrische Methode ausgearbeitet, um die wichtigen Bestandteile

Aluminium, Eisen und Titan mit der für die Betriebsanalyse ausreichenden Genauigkeit in relativ kurzer Zeit zu bestimmen. Dabei mußten neben einem Gehalt von 10 bis etwa 50% Al_2O_3 , etwa 3% Fe_2O_3 und etwa 3% TiO_2 ermittelt werden. Für Aluminium wählten wir als Reagens Eriochromcyanin, für Eisen Sulfosalicylsäure und für Titan Wasserstoffperoxyd¹.

Die Messungen wurden mit dem Kompensationsphotometer der Firma Ernst Leitz, Wetzlar, bzw. mit dem Photometer „Elko II“ der Firma Carl Zeiß, Oberkochen, ausgeführt*. Die in unserer Arbeit angegebenen Meßwerte sind mit dem Photometer „Elko II“ erhalten worden.

a) Bestimmung des Aluminiums mit Eriochromcyanin.

Das von E. EEGRIWE² gefundene empfindliche Reagens Eriochromcyanin ist verschiedentlich zur colorimetrischen Bestimmung des Aluminiums ausgewertet worden. F. ALTEN und Mitarb.³ erfassen mit ihrer Methode 5—100 μg Al; W. KOCH⁴ erfaßt 250 μg . Gründliche Untersuchungen über die Grundlagen des Verfahrens stammen von TH. MILLNER⁵, TH. MILLNER und F. KUNOS⁶, sowie F. RICHTER⁷.

Mit Eriochromcyanin bildet Aluminium in wäßriger Lösung einen rotvioletten Farbblack, dessen Bildung vom pH -Wert der Lösung abhängig ist. Arbeitet man in schwach saurem Bereich von 5,4 (MILLNER⁵, ⁶) oder 6,0 (F. ALTEN u. Mitarbeiter³, W. KOCH⁴), dann hat man den Vorteil, daß sich die gelborange Eigenfärbung des Farbstoffs nicht so stark bemerkbar macht wie im mehr sauren Bereich vom pH -Wert 3,8 (rotorange Eigenfärbung), den F. RICHTER⁷ und O. GLEMSE⁸ bevorzugen. Dagegen stellt sich im pH -Bereich von 5,4—6,0 eine konstante Extinktion erst nach etwa 20 Std ein, im pH -Bereich von 3,8 aber wesentlich schneller. Dieser Bereich ist daher auch in der vorliegenden Arbeit angewandt worden. Weiterhin ist die „Alterung“ wäßriger Lösungen von Eriochromcyanin zu beachten. Frisch zubereitete Lösungen geben mit Aluminium höhere Extinktionen als drei Wochen alte. Nach dieser Zeit bleiben aber die Lösungen monatelang konstant.

Der rotviolette Farbblack zeigt ein Absorptionsmaximum bei 5300 Å. Man verwendet deshalb Filter 530 (Leitz) oder Filter S 53 51 (Zeiß).

Aufstellung der Eichkurve für Aluminium.

Folgende Reagenzien (nur p. a.) wurden benutzt: 0,5%ige Eriochromcyaninlösung; 0,1 n Schwefelsäure; Pufferlösung für pH 3,8 (6,44 g Natriumacetat und 10,45 ml Eisessig werden zu 1 Liter gelöst). Aluminiumtestlösung: 17,588 g $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ werden in 1 Liter Wasser gelöst; 1000 ml der Lösung enthalten dann 1 g Al. Der Gehalt der Lösung muß gravimetrisch kontrolliert werden. — Das zum Ansetzen der Lösungen verwendete Wasser war in einer Quarzapparatur zweimal destilliert worden.

* Die Firma Ernst Leitz, Wetzlar, stellte uns für das Kompensationsphotometer eine Spezialmikroküvette zur Verfügung.

Zunächst wurde die Abhängigkeit der Extinktion von der Zeit bei der konstanten Konzentration von $1000 \mu\text{g Al}/250 \text{ ml}$ und einer Schichtdicke von $0,1 \text{ mm}$ untersucht. In ein 250 ml -Meßkölbchen gibt man $1,0 \text{ ml}$ (Mikrobürette) der Testlösung, $4,0 \text{ ml}$ $0,1 \text{ n}$ Schwefelsäure, dann unter stetem

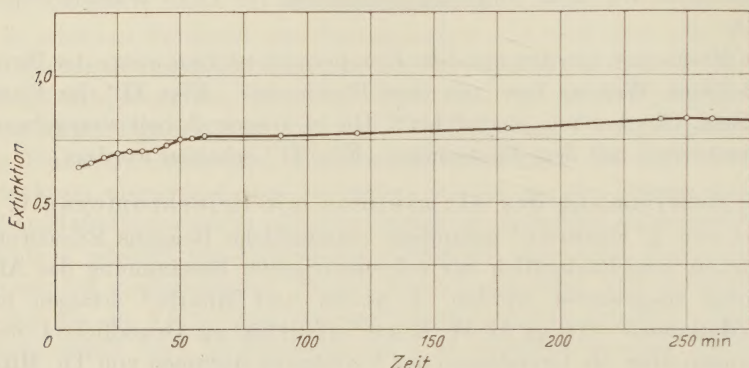


Abb. 1. Abhängigkeit der Extinktion von der Zeit.

Umschütteln 13 ml Eriochrome cyaninlösung, 50 ml Pufferlösung und füllt mit bidestilliertem Wasser bis zur Marke auf. In Abb. 1 sind die erhaltenen Meßwerte eingetragen. Die Extinktion des Aluminium-Eriochrome cyaninlacks bleibt somit nach dem Ansetzen der Lösungen von 30 min ab 10 min lang, von 60 min ab 30 min lang und von 240 min ab 80 min lang konstant.

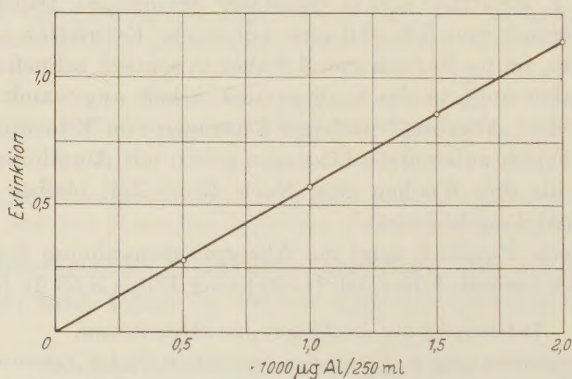


Abb. 2. Eichkurve für Aluminium.

Zur Aufstellung der Eichkurve wurden in 250 ml -Meßkölbchen $0,5$; $1,0$; $1,5$; $2,0 \text{ ml}$ der Testlösung eingefüllt, mit der $0,1 \text{ n}$ Schwefelsäure die zu 5 ml Lösung fehlenden ml ergänzt, dann wie oben nacheinander die Eriochrome cyaninlösung und die Pufferlösung zugefügt und mit bidestilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die Blindlösung enthält 5 ml der

0,1 n Schwefelsäure, sowie die gleichen Mengen an Eriochromcyanin und Pufferlösung. Der pH-Wert der Lösungen wurde laufend elektrometrisch gemessen. Die in Abb. 2 gezeichnete Kurve ist geradlinig und geht durch den Nullpunkt des Koordinatensystems. Man kann die Meßwerte auch befriedigend reproduzieren (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1. Reproduzierbarkeit der Extinktionswerte für Al-Eriochromcyanin.

$\mu\text{g Al}/250 \text{ ml}$	500	1000	1500	2000
Extinktion a)	0,288	0,570	0,862	1,142
b)	0,286	0,570	0,861	1,142

Das in Tonen und feuerfesten Stoffen vorhandene 3-wertige Eisen reagiert aber ebenfalls mit Eriochromcyanin. Es kann mit Thioglykolsäure^{7, 9} maskiert werden. Titan stört nicht*. Die anderen, eventuell vorhandenen Bestandteile brauchen ebenfalls unter den gegebenen Bedingungen nicht berücksichtigt zu werden.

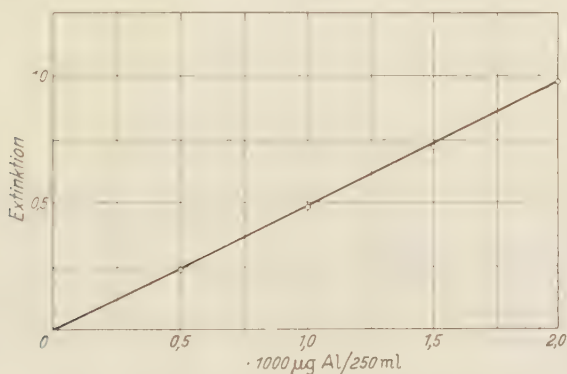


Abb. 3. Eichkurve für Aluminium mit Eisen als Störelement.

Um die Eichkurve mit dem Störelement Eisen zu erhalten, wurde prinzipiell wie oben mit der reinen Aluminiumlösung verfahren, jedoch vor der Eriochromcyaninlösung ein Tropfen einer 3% igen Eisen(III)-chloridlösung und anschließend ein Tropfen Thioglykolsäure (p. a.) zugegeben. Die Blindlösung wurde wie oben angesetzt. Die Eichkurve verläuft auch in diesem Fall, wie aus Abb. 3 hervorgeht, geradlinig und durch den Nullpunkt; die Reproduktion der Extinktionswerte ist befriedigend (vgl. Tab. 2, S. 90).

* Titan gibt mit Eriochromcyanin in fast neutraler Lösung eine Farbreaktion; bei pH 3,8 ist diese aber schwach. Der Einfluß auf die Aluminiumfarblackbildung ist daher ohne Bedeutung.

Tabelle 2. Reproduzierbarkeit der Extinktionswerte für Aluminium-Eriochromcyanin mit Eisen als Störelement.

$\mu\text{g Al}/250 \text{ ml}$	500	1000	1500	2000
Extinktion a)	0,242	0,487	0,731	0,980
b)	0,240	0,489	0,727	0,981

b) Bestimmung des Eisens mit Sulfosalicylsäure.

In ammoniakalischer Lösung geben Eisen(II)- und Eisen(III)-salze mit Sulfosalicylsäure eine Gelbfärbung, deren Absorptionsschwerpunkt bei $4240 \text{ \AA}$ liegt⁸. Diese Reaktion wurde zur Bestimmung des Eisens benutzt und mit Filter 445 (Leitz) oder S 45 51 (Zeiß) und einer $0,2 \text{ cm}$ -Küvette

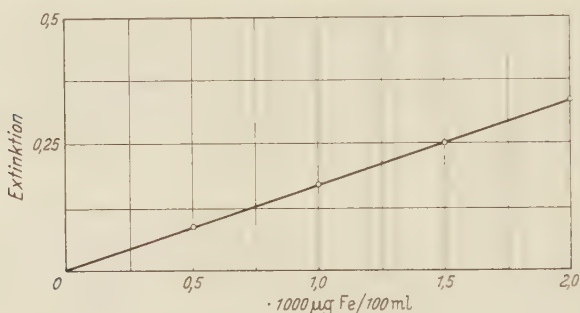


Abb. 4. Eichkurve für Eisen.

gearbeitet. Da nur etwa max. 3% Fe_2O_3 in den zu untersuchenden Materialien vorliegen, wurde eine Eichkurve aufgestellt, nach der bis $2000 \mu\text{g Fe}/100 \text{ mg}$ Einwaage zu bestimmen sind.

Die Eichkurve ist in Abb. 4 aufgenommen; die Durchführung der Reaktion und die nötigen Reagenzien sind bei der Analysenvorschrift (S. 91) nachzusehen. Als Testlösung diente MOHRsches Salz, von dem $0,2807 \text{ g}$ in 1000 ml $0,1 \text{ n}$ Schwefelsäure gelöst wurden, so daß $40 \mu\text{g Fe}$ auf 1 ml kommen.

c) Bestimmung des Titans mit Wasserstoffperoxyd.

In schwefelsaurer Lösung geben TiO^{2+} -Ionen mit Wasserstoffperoxyd orangegelbe $(\text{TiO}_2)^{2+}$ -Ionen^{10, 11}. Es wurde mit Filter 445 (Leitz) oder S 45 51 (Zeiß) und der Küvette $3,0 \text{ cm}$ gearbeitet. Die Testlösung wurde durch Aufschluß von $0,5 \text{ g TiO}_2$ mit Flußsäure und konzentrierter Schwefelsäure erhalten. Der Rückstand wurde mit 5%iger Schwefelsäure aufgenommen, etwas Phosphorsäure zugesetzt und die Lösung im Meßkolben auf 1000 ml aufgefüllt. Die Lösung hatte dann $500 \mu\text{g TiO}_2/\text{ml}$. Die Eichkurve findet man in Abb. 5. Die Ausführung der Reaktion und die verwendeten Reagenzien sind in der Analysenvorschrift (S. 92) angegeben.

Analysenvorschrift für Tone und feuerfeste Stoffe.

Aufschluß: Zum Aufschluß wägt man genau 0,5 g der Substanz in einen Platintiegel ein, gibt 25 ml 40% ige Flußsäure und 2,5 ml konzentrierte Schwefelsäure zu und raucht auf dem Sandbad ab. Der schwarzgraue Trockenrückstand wird mit 3 g Kaliumpyrosulfat in üblicher Weise aufgeschlossen, bis die entstandene Schmelze durch auskristallisiertes Sulfat erstarrt. Sie wird mit 0,1 n Schwefelsäure in der Wärme aufgenommen und in einem 250 ml-Meßkolben mit der gleichen Schwefelsäure bis zur Marke aufgefüllt. Die Flußsäure muß gänzlich vertrieben werden.

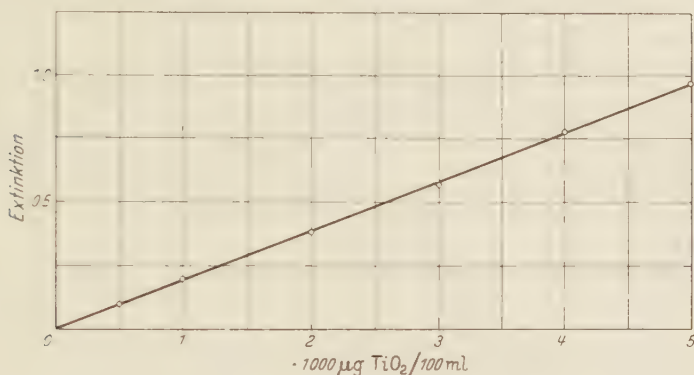


Abb. 5. Eichkurve für Titan.

Bestimmung des Aluminiums.

Reagenzien. 0,1 n Schwefelsäure; 80% ige Thioglykolsäure; 0,5% ige Eriochromcyaninlösung; Pufferlösung vom pH-Wert 3,8 (6,44 g Natriumacetat und 10,45 ml 96% iger Eisessig werden zu 1 Liter gelöst).

5 ml der Aufschlußlösung, die 10 mg Einwaage entsprechen, gibt man in einen 250 ml-Meßkolben. Dann versetzt man nacheinander unter Umschütteln mit 1 Tropfen Thioglykolsäure, 13 ml der Eriochromcyaninlösung und 50 ml der Pufferlösung. Anschließend wird mit bidestilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt und nach 40 min gemessen. Bei der Blindlösung werden statt der Aufschlußlösung 5 ml 0,1 n Schwefelsäure genommen. *Filter:* 530 (Leitz), S 53 51 (Zeiß); *Schichtdicke:* 0,1 cm.

Die in Abb. 3 (S. 89) angegebene Eichkurve gilt bei Vorlage von 5 ml Aufschlußlösung bis zu einem Bereich von 38,5% Al_2O_3 ; bei Vorlage von 4 ml bis 45,4% Al_2O_3 .

Berechnungsformel für 5 ml Aufschlußlösung:

$$\% \text{ Al} = 2,070 \cdot \text{mAl} \cdot 10$$

(mAl = gemessene Extinktion bezogen auf 0,1 cm-Küvette);

$$\% \text{ Al}_2\text{O}_3 = 2,070 \cdot \text{mAl} \cdot 10 \cdot 1,889 = 39,10 \cdot \text{mAl}$$

(1,889 ist der Faktor $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$).

Berechnungsformel für 4 ml Aufschlußlösung:

$$\% \text{ Al}_2\text{O}_3 = 2,070 \cdot \text{mAl} \cdot 12,5 \cdot 1,889 = 48,88 \cdot \text{mAl}.$$

Bestimmung des Eisens.

Reagenzien: 10% ige Ammoniumchloridlösung; 20% ige Sulfosalicylsäurelösung; 10% ige Ammoniaklösung; 0,1 n Schwefelsäure.

50 ml der Aufschlußlösung, die 100 mg Einwaage entsprechen, pipettiert man in einen 100 ml-Meßkolben. Nacheinander werden 2 ml der Ammoniumchloridlösung, 2 ml der Sulfosalicylsäurelösung und 4 ml Ammoniak unter Umschütteln zugegeben. Man füllt mit bidestilliertem Wasser bis zur Marke auf und mißt nach 10 min. Die Blindlösung wird mit 50 ml 0,1 n Schwefelsäure anstelle der 50 ml Aufschlußlösung angesetzt.

Filter: 445 (Leitz), S 45 51 (Zeiß); Schichtdicke: 0,2 cm.

Die aus der Eichkurve Abb. 4 (S. 99) abzulesende Menge Eisen in μg ist die prozentuale Menge an Fe, da 100 mg Einwaage vorliegen.

$$\% \text{Fe} = 6,072 \cdot m\text{Fe}; \quad - \% \text{Fe}_2\text{O}_3 = 8,681 \cdot m\text{Fe}$$

(mFe = gemessene Extinktion bezogen auf 0,2 cm-Küvette).

Bestimmung von Titan.

Reagenzien: 0,1 n Schwefelsäure; 30%iges Perhydrol.

Von der Lösung des Aufschlusses werden 50 ml, entsprechend 100 mg Einwaage, in einen 100 ml-Meßkolben gegeben. Man fügt 1 ml Perhydrol hinzu, schüttelt durch und füllt mit bidestilliertem Wasser bis zur Marke auf. Nach 10 min wird gemessen. Für die Blindlösung nimmt man 50 ml 0,1 n Schwefelsäure statt 50 ml der Aufschlußlösung.

Filter: 445 (Leitz), S 45 51 (Zeiß); Schichtdicke: 3 cm.

Berechnung:

$$\% \text{TiO}_2 = 5,260 \cdot m\text{TiO}_2$$

(mTiO₂ = gemessene Extinktion bezogen auf 3 cm-Küvette).

Zur Prüfung des ausgearbeiteten Analysenverfahrens wurden verschiedene, analysierte Proben des Forschungsinstituts der Feuerfest-Industrie in Bonn, untersucht. Als Beispiel sind folgende Analysenergebnisse angeführt (Tab. 3):

Tabelle 3. Ergebnisse des photometrischen Analysenverfahrens.

Probe	% Al ₂ O ₃		% Fe ₂ O ₃		% TiO ₂	
	Ind. Lab.	Photom.	Ind. Lab.	Photom.	Ind. Lab.	Photom.
I	25,54	25,9	2,05	1,86	1,43	1,39
II	18,38	18,8	2,02	1,87	1,60	1,50
III	25,6	25,2	1,20	1,03	1,32	1,30
IV	38,77	39,0	0,98	0,75	2,38	2,19

In Tab. 4 ist zum Vergleich ein vom Bureau of Standards (Washington) herausgegebenes Analysenresultat eingetragen; die Werte sind von acht verschiedenen Chemikern mit den üblichen Analysenmethoden erhalten worden.

Tabelle 4. Burnt Refractory, Standard sample No. 76 Bureau of Standards

Al ₂ O ₃	37,56 37,69	37,42	37,30	37,80	37,96	37,75	38,24	37,53
Fe ₂ O ₃	2,35	2,50	2,50	2,33	2,29	2,22	2,36	2,34
TiO ₂	2,23	2,38	2,45	2,15	2,12	2,36	2,39	2,24

Beim Vergleich der Werte von Tab. 3 und 4 sieht man, daß das photometrische Verfahren für die Schnellanalyse von Tonen und feuerfesten Stoffen geeignet ist. Die Bestimmung von Aluminium, Eisen und Titan einschließlich des Aufschlusses erfordert nach unserem Verfahren etwa zwei Stunden.

Zusammenfassung.

Es wird ein Schnellverfahren zur photometrischen Bestimmung von Aluminium, Eisen und Titan in Tonen und feuerfesten Stoffen angegeben. Für die Analyse sind mit Aufschluß etwa zwei Stunden nötig.

Aluminium wird mit Eriochrome cyanin, Eisen mit Sulfosalicylsäure in ammoniakalischer Lösung und Titan mit Wasserstoffperoxyd bestimmt.

Wir danken der Firma Ernst Leitz in Wetzlar, die uns das Kompensationsphotometer zur Verfügung stellte.

Literatur.

¹ Die von dem einen von uns (Gl.) kürzlich veröffentlichte Methode zur Bestimmung von Titan und Sulfosalicylsäure [diese Z. **139**, 92 (1953)] kann auch hier mit Vorteil verwendet werden. — ² EEGRIWE, E.: diese Z. **76**, 438 (1929); **108**, 268 (1937). — ³ ALTEN, F., H. WEILAND u. E. KNIPPENBERG: diese Z. **96**, 91 (1934). — ⁴ KOCH, W.: Techn. Mitt. Krupp, Forschgs. Ber. **2**, 37 (1938). — ⁵ MILLNER, TH.: diese Z. **113**, 89 (1938). — ⁶ MILLNER, TH., u. F. KUNOS: diese Z. **113**, 102 (1938). — ⁷ RICHTER, F.: diese Z. **126**, 426 (1943); **127**, 113 (1944). — ⁸ GLEMSE, O.: Photometr. Best. Methoden **1**, 32, Wetzlar 1952. — ⁹ MAYR, C., u. A. GEBAUER: diese Z. **113**, 189 (1938). — ¹⁰ SCHWARZ, R., u. H. GIESE: Z. anorg. allg. Chem. **176**, 209 (1928). — ¹¹ JAHR, K. F.: Fiat Review of German Science Bd. 25, Anorg. Chemie, Teil 3, S. 170, Wiesbaden 1948.

Prof. Dr. O. GLEMSE, Göttingen, Hospitalstraße 8—10.

Aus den chemischen Laboratorien der Andhra Universität,
Waltair, Süd-Indien.

Die analytische Chemie des Zirkoniums.

Von

P. SRIRAMA MURTY und BH. S. V. RAGHAVA RAO.

(Eingegangen am 19. November 1953.)

Das analytische Verhalten von Zirkonium ist mehrfach untersucht worden. Nach V. COPPIETERS¹ gehört Ammoniumarsenat zu den besten anorganischen Reagenzien für die Zirkoniumbestimmung. Doch erfordert die Anwesenheit von Th, Sn, Ti usw. doppelte Fällung und Wolfram fällt in allen Konzentrationen mit dem Zirkonium mit. Von den verschiedenen organischen Reagenzien, die bisher empfohlen wurden, ist Mandelsäure² wahrscheinlich das am besten verwendbare Reagens. Es ist spezifisch für Zirkonium, man benötigt aber große Mengen für jede Bestimmung.

Tetrachlorphthalsäure, die in dieser Mitteilung beschrieben wird, weist mindestens die gleiche Spezifität auf wie die Mandelsäure, sie hat aber den Vorteil, daß verhältnismäßig viel kleinere Mengen des billigeren Reagenses verbraucht werden. Die gewöhnlichen Kationen sind selbst in großen Mengen ohne schädlichen Einfluß auf die Zirkoniumbestimmung; Th, Ti und Sn stören nicht, wenn sie in zweifachem Überschuß zugegen sind. Nur größere Mengen Vanadium erfordern doppelte Fällung. Man kann bis zu 0,5 mg ZrO_2 herab bestimmen und selbst 0,2 mg ZrO_2 geben noch eine deutliche Trübung in einem Gesamtvolumen von 200 ml.

Versuchsteil.

Tetrachlorphthalsäure gibt in nicht zu stark salz- oder salpetersaurer Lösung mit Zirkonylchlorid einen gelatinösen, weißen Niederschlag, welcher beim Erhitzen oder in Gegenwart von Ammoniumnitrat bessere

Tabelle 1. *Bestimmung von Zirkonium.*

ZrO ₂ angewandt g	ZrO ₂ gefunden g	Differenz mg
0,09180	0,09180	±0,00
0,04590	0,04580	—0,10
0,02295	0,02290	—0,05
0,01148	0,01140	—0,08
0,00459	0,00460	+0,01
0,00046	0,00045	—0,01

Filtrationseigenschaften erhält. Die in Tab. 1 wiedergegebenen Resultate, welche mit den Bestimmungen nach der Mandelsäure- oder Kupferronmethode gut übereinstimmen, können nach der folgenden Arbeitsvorschrift erhalten werden:

Man bringt eine Lösung, die 0,1—0,0005 g ZrO_2 enthält, in einen 400 ml-Becher, versetzt mit 20 ml 50%iger NH_4NO_3 -Lösung und 50 ml 2 n Salzsäure, verdünnt auf ungefähr 100 ml und erhitzt zum Sieden. Hierauf fügt man 100 ml siedende 1%ige Tetrachlorphthalsäurelösung unter Umrühren hinzu, erhält noch 2 min im Sieden und läßt dann den Niederschlag absitzen. Hierauf filtriert man, wäscht zunächst mit einer heißen Lösung, die 2% NH_4NO_3 und 0,1% Tetrachlorphthalsäure in 0,4 n Salzsäure enthält, zum Schluß mit reinem Wasser, glüht den Niederschlag und wägt als ZrO_2 .

Tabelle 2.
Angewandt: 0,0459 g ZrO_2 .

Endkonzentration an freier Salzsäure	ZrO ₂ gefunden g	Differenz mg
0,40 n	0,0459	±0,0
0,50 n	0,0458	—0,1
0,55 n	0,0459	±0,0
0,60 n	0,0459	±0,0
0,65 n	0,0455	—0,4
0,70 n	0,0449	—1,0

Säureeinfluß.

Tab. 2 enthält die Ergebnisse von Versuchen zur Feststellung der Mengen an freier Säure, die anwesend sein dürfen, um noch vollständige Fällung des Zirkoniums zu erzielen. Die Versuche sind von Wert für die Feststellung der günstigsten Bedingungen bei der Trennung des Zirkoniums von anderen Elementen.

Trennung von anderen Elementen.

Obwohl also Zirkonium noch in 0,6 n Salzsäure quantitativ gefällt wird, wurden die Störungen durch andere Elemente in 0,50 n Salzsäure untersucht, indem man im übrigen die oben angegebene Arbeitsvorschrift einhielt. Die Fremd-Ionen wurden teils einzeln, teils gemeinsam in Form der Chloride, mitunter auch der Nitrate zugefügt; ihre Menge ist

Tabelle 3. *Einfluß anderer Metalle auf die Zirkoniumbestimmung.*Angewandt: 0,0459 g ZrO_2 .

Nr.	Zugefügte Fremdelemente		gefunden g ZrO_2	Differenz mg
	Art	g		
1.	Th^{++++}	0,1025	0,0459	—
2.	Ti^{++++}	(a) 0,0750	0,0459	—
		(b) 0,1400	0,0480	+2,1
3.	Sn^{++++}	0,1067	0,0458	—0,1
4.	Sn^{++}	0,1095	0,0459	—
5.	V^{++++} als VO_2Cl_2	(a) 0,001	0,0459	—
		(b) 0,050	0,0458	—0,1 *
		(c) 0,100	0,0459	— *
		0,100	0,0459	— **
6.	Cr^{+++}	0,1245	0,0459	—
7.	Fe^{+++}	0,2034	0,0459	—
8.	UO_2^{++}	0,1123	0,0459	—
9.	R_2O_3 (Ceriterden)	0,1034	0,0459	—
10.	Gemisch von 1 + 2 (a)			
	+ 3 + 4 + 5 (b)		0,0458	—0,1
11.	Al^{+++}	0,3044	0,0459	—
12.	Sb^{+++}	0,1456	0,0459	—
13.	Ni^{++}	0,3724	0,0459	—
14.	Co^{++}	0,3648	0,0458	—0,1
15.	Cu^{++}	0,3949	0,0459	—
16.	Cd^{++}	0,2468	0,0458	—0,1
17.	Mn^{++}	0,3448	0,0459	—
18.	Ca^{++}	0,3000	0,0460	+0,1
19.	Sr^{++}	0,2074	0,0459	—
20.	Mg^{++}	0,4032	0,0460	+0,1
21.	Zn^{++}	0,1345	0,0458	—0,1
	Gemisch von 10 bis 21	—	0,0459	—

* Rückstand leicht gefärbt.

** Doppelte Fällung.

stets als Oxyde angegeben. (Kleine Mengen Salpetersäure beeinflussen die Zirkoniumbestimmung nicht, wie besondere Versuche zeigten.) Die Tab. 3 (S. 95) enthält die Ergebnisse der Trennungsversuche.

Man erkennt, daß die Tetrachlorphthalsäure ein wertvolles und spezifisches Reagens für Zirkonium ist. Die Versuche zeigen ferner die interessante Tatsache, daß Vanadium, wenn es allein neben Zirkonium anwesend ist, von diesem in Spuren aufgenommen wird, während es in Anwesenheit anderer Elemente quantitativ in Lösung bleibt. Die Begleitelemente wurden absichtlich in so großen Mengen zugegeben, wie sie meist praktisch nicht vorkommen.

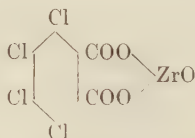
Zusammensetzung des Zirkoniumtetrachlorphthalats.

Das Gewichtsverhältnis Zr:X (X = Tetrachlorphthalat-Ion) wurde durch direkte Wägung des Niederschlages festgestellt, der aus einer bekannten Menge Zirkoniumlösung nach schließlichem Waschen mit Wasser und Trocknen bei $105^\circ \pm 5^\circ \text{C}$ erhalten wurde. Es zeigte sich, daß bei längerem Waschen mit Wasser größere Änderungen in der Zusammensetzung eintreten. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tabelle 4. *Zusammensetzung des Zirkoniumtetrachlorphthalats.*
Angewandt: 0,0459 g ZrO_2 .

Nr.	Volumen des Waschwassers beim endgültigen Waschen	Gewicht des Komplexes		Fehler %
		berechnet	gefunden	
1.	50 ml	0,1522	0,1520	—0,13
2.	100 ml	0,1522	0,1498	—1,58
3.	200 ml	0,1522	0,1445	—5,06

Diese Versuche zeigen, daß der nicht zu lange gewaschene Niederschlag ungefähr die der nachstehenden Formel entsprechende Zusammensetzung besitzt:



Bei längerem Waschen mit Wasser unterliegt der Niederschlag als Salz einer schwachen Säure der Hydrolyse. Obwohl daher zunächst eine Verbindung von definierter Zusammensetzung vorliegt, machen die Schwierigkeiten bei ihrer Reinigung das Verglühen zum Oxyd notwendig.

Literatur.

¹ COPPIETERS, V.: *Ing. Chimiste (Bruxelles)* **22**, 179, 233 (1938). — ² KUMINS, CH. A.: *Analyt. Chemistry* **19**, 376 (1947); vgl. diese Z. **131**, 445 (1950).

Prof. BH. S. V. RAGHAVA RAO, Andhra University, Waltair, South India.

Aus den chemischen Laboratorien der Andhra Universität,
Waltair, Süd-Indien.

Phenylelessigsäure, ein neues Reagens auf Thorium.

Von

A. PURUSHOTTAM und BH. S. V. RAGHAVA RAO.

(Eingegangen am 19. November 1953.)

Zur Bestimmung des Thoriums und zu seiner Trennung von Ceriterden im Monazitsand sind in der letzten Zeit verschiedene organische Säuren vorgeschlagen worden. Die Phenylelessigsäure befindet sich nicht darunter, doch werden analoge Verbindungen, nämlich die Toluylsäuren¹ angewendet. Die bessere Löslichkeit der Phenylelessigsäure läßt aber Vorteile bei ihrer Verwendung erwarten. Versuche ergaben, daß man bis zu 0,4 mg ThO_2 herab leicht bestimmen kann.

Versuchsteil.

Reagenzien: Wegen Herstellung der Thoriumlösung und der Lösungen der Ceriterden, die in dieser Untersuchung verwendet wurden, sei auf die früheren Veröffentlichungen aus diesem Laboratorium hingewiesen⁴.

Bestimmung von Thorium.

Reine Phenylelessigsäure des Handels wurde durch 2maliges Umkristallisieren aus Wasser weiter gereinigt.

Eine gemessene Menge Thoriumnitratlösung wurde in einen 400 ml-Becher pipettiert und nach Zusatz von 10–15 g Ammoniumchlorid mit Wasser auf 150 ml verdünnt. Die Lösung wurde zum Sieden erhitzt und mit 150 ml einer siedend heißen 4%igen Lösung von Phenylelessigsäure unter ständigem Rühren versetzt. Es bildet sich ein flockiger Niederschlag, der das Bestreben hat, auf der Flüssigkeit zu schwimmen, der aber während der Abkühlung und während des Rührens sich absetzt. Die überstehende Flüssigkeit ist klar. Sie wird durch ein Whatman-Filter Nr. 41 abgesehen und der Niederschlag durch Dekantation vollständig ausgewaschen. Man bringt ihn schließlich auf das Filter und wäscht zu Ende. Nach teilweisem Trocknen wird der Niederschlag gegläht und als Oxyd gewogen.

Die Ergebnisse einiger Bestimmungen sind in Tab. I zusammengefaßt.

Tabelle I. *Bestimmung des Thoriums.*

Nr.	Angewandt g ThO_2	Erhalten g ThO_2	Differenz mg
1.	0,1374	0,1374	—
2.	0,0687	0,0687	—
3.	0,0344	0,0343	—0,1
4.	0,0069	0,0068	—0,1
5.	0,0069	0,0070	+0,1
6.*	0,0008	0,0008	—
7.*	0,0004	0,0004	—

* In diesen Versuchen wurde 1 g Reagens zugefügt. Das gesamte Flüssigkeitsvolumen betrug 75 ml.

Einfluß der Acidität auf die Thoriumfällung.

Die Ceriterden werden normalerweise durch das Reagens nicht gefällt. Wenn sie aber in größeren Mengen zugegen sind, fallen sie zum Teil mit dem Thorium aus. Ihre Entfernung kann in Gegenwart von wenig freier Säure erreicht werden. Zur Feststellung der Höchstmenge freier Säure, die bei der Thoriumfällung zulässig ist, wurden die in Tab. 2 zusammengestellten Versuche durchgeführt.

Tabelle 2. *Einfluß der Acidität auf die Thoriumfällung.*

Nr.	Menge freier Salzsäure in 300 ml Lösung	Angewandt g ThO ₂	Gefunden g ThO ₂	Differenz mg
1.	7,5 ml 0,1 n Lös.	0,0687	0,0687	—
2.	15,0 ml 0,1 n Lös.	0,0687	0,0687	—
3.	15,0 ml 0,1 n Lös.	0,0344	0,0344	—
4.	18,75 ml 0,1 n Lös.	0,0687	0,0687	—
5.	22,50 ml 0,1 n Lös.	0,0687	0,0686	— 0,1
6.	30,00 ml 0,1 n Lös.	0,0687	0,0551	—13,5

Man erkennt aus den Versuchsergebnissen, daß 20 ml 0,1 n Säure die vollständige Fällung des Thoriums nicht beeinträchtigen.

*Trennung des Thoriums von den Ceriterden.**Einfache Fällung:*

Aus verschiedenen Mischungsverhältnissen von Thoriumnitrat und den Nitraten der seltenen Erden wurde das Thorium nach der obigen Vorschrift aber unter Zusatz von 20 ml 0,1 n Salzsäure gefällt. Tab. 3 enthält die Versuchsergebnisse.

Tabelle 3. *Trennung des Thoriums von den Ceriterden (R₂O₃).*
(Einfache Fällung.) Angewandt: 0,0687 g ThO₂.

Nr.	Zugesetzt g R ₂ O ₃	Gefunden g ThO ₂	Differenz mg	Bemerkungen
1.	0,1100	0,0687	—	Schwache Färbg.
2.	0,2200	0,0687	—	„ „
3.	0,3300	0,0688	+0,1	„ „
4.	0,4400	0,0688	+0,1	„ „
5.	0,8800	0,0690	+0,3	„ „
6.	1,1000	0,0690	+0,3	„ „

Obleich kein Mehrgewicht an Thorium festzustellen ist, zeigt die leichte Verfärbung des geglühten Niederschlages in den meisten Fällen die Gegenwart kleiner Mengen von Ceriterden an. Diese spurenweise Verunreinigungen können durch eine zweite Fällung entfernt werden, die folgendermaßen ausgeführt wird:

Doppelte Fällung:

Der zum Teil ausgewaschene Niederschlag wird in möglichst wenig heißer 6 n Salzsäure gelöst, der Säureüberschuß wird mit Ammoniak neutralisiert (Kongorot) und das Thorium wird wie oben wieder gefällt. Die Ergebnisse der doppelten Fällung sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tabelle 4. *Trennung des Thoriums von Ceriterden.*
(Doppelte Fällung.) Angewandt: 0,0687 g ThO_2 .

Nr.	Zugesetzt g R_2O_3	Gefunden g ThO_2	Differenz mg	Bemerkungen
1.	0,4400	0,0687	—	schneeweiß
2.	0,6600	0,0687	—	„
3.	0,8800	0,0688	+0,1	„
4.	1,1000	0,0687	—	„
5.	1,3200	0,0686	—0,1	„

Bestimmung des Thoriums in Monazit.

Das Thorium wurde durch doppelte Fällung aus einem von Zirkonium und Phosphat befreiten^{3, 4} Monazitextrakt bestimmt. In Tab. 5 sind die Resultate wiedergegeben und zugleich die Vergleichswerte, die mit m-Nitrobenzoesäure² erhalten wurden.

Tabelle 5. *Bestimmung des Thoriums in Monazit.*

Nr.	Angewandt ml Monazitlösung	Gefunden g ThO_2 nach der	
		Phenyllessigsäuremethode	m-Nitrobenzoesäuremethode
1.	10	0,1024	0,1025
2.	10	0,1026	0,1025
3.	10	0,1023	—
4.	5	0,0512	—
5.	5	0,0513	—

Zusammensetzung des Thoriumniederschlags.

Der flockige Thoriumniederschlag ist ein basisches Salz. Glühversuche des Niederschlages, der zunächst bei 105° C zur Gewichtskonstanz gebracht wurde, beweisen die Anwesenheit von 3 Phenylacetatgruppen auf 1 Atom Thorium. Der Niederschlag besitzt also vermutlich die Zusammensetzung $\text{Th}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Störungen.

Die gewöhnlich vorkommenden Elemente sind meist ohne störenden Einfluß auf die Thoriumbestimmung. Nur das Eisen(III)-Ion wird durch das Reagens gefällt. Ergebnisse der Thoriumtrennung von einigen gewöhnlichen Elementen sind in Tab. 6 wiedergegeben.

Tabelle 6. *Trennung des Thoriums von gewöhnlichen Elementen.*Angewandt: 0,0687 g ThO₂.

Nr.	Zugefügte Fremdelemente		Gefunden g ThO ₂	Differenz mg
	Art	g		
1.	ZnO	0,1825	0,0688	0,1
2.	CdO	0,1284	0,0687	—
3.	CaO	0,1500	0,0687	—
4.	BaO	0,1534	0,0687	—
5.	SrO	0,1037	0,0687	—
6.	MgO	0,2016	0,0688	+0,1
7.	Gemisch 3 bis 6		0,0688	+0,1
8.	NiO	0,1867	0,0687	—
9.	CoO	0,1874	0,0687	—
10.	Gemisch 8 und 9		0,0686	—0,1
11.	PbO	0,1116	0,0689	+0,2
12.	MnO	0,1774	0,0688	+0,1
13.	CuO	0,1979	0,0689	+0,2
14.	BeO	0,1424	0,0691	+0,4
15.	Al ₂ O ₃	0,1522	0,0687	—

Danksagung. Einer von uns (A. PURUSHOTTAM) dankt der indischen Regierung für die Verleihung eines Senior Research Fellowship, welches ermöglichte, diese Arbeit durchzuführen.

Literatur.

¹ LAKSHMANARAO, B. R., u. BH. S. V. RAGHAVA RAO: J. Indian chem. Soc. **27**, 569—572 (1950). — ² NEISH, A. C.: Chem. News **90**, 196 (1904). — ³ VENKATARAMANAIH, M., u. BH. S. V. RAGHAVA RAO: Analyst (London) **75**, 553—554 (1950); vgl. diese Z. **134**, 147 (1951/52). — ⁴ VENKATARAMANAIH, M., T. K. SATYANARAYANAMURTY u. BH. S. V. RAGHAVA RAO: J. Indian chem. Soc. **27**, 81—86 (1950); vgl. diese Z. **137**, 463 (1952/53).

Prof. BH. S. V. RAGHAVA RAO, Andhra University, Waltair, South India.

Alkalimetrische Bestimmung von Jod.

Von

B. STEMPEL.

(Eingegangen am 16. November 1953.)

Jod reagiert mit Hydrazin nach der Gleichung:



Versetzt man Jod mit überschüssiger, gegen Methylrot neutraler Hydrazinsulfatlösung, so wird es quantitativ zu Jodwasserstoff reduziert. Dieser wird mit eingestellter Lauge unter Verwendung von Methylrot als Indicator titriert.

Da im Hydrazinsulfat $\text{N}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{SO}_4$ bei der Neutralisation gegen Methylrot nur 1 H durch Alkali ersetzt wird, so ist das bei der Umsetzung frei werdende zweite Wasserstoff-Ion des Hydrazinsulfats bei der Berechnung zu berücksichtigen.

1000 ml n Alkalilauge entsprechen demnach $4/5 \times 126,92$ g Jod.

Ausführung: 50 ml etwa 0,5% iger Hydrazinsulfatlösung werden nach Zusatz von Methylrot mit 0,1 n Lauge auf Braunrot titriert. Hierzu gibt man die zu bestimmende Jodlösung und titriert nach 15 min die gebildete Säure mit 0,1 n Lauge.

Da sich Hydrazinsulfat vorzüglich als Urtitersubstanz eignet, ist die Verwendung einer 0,1 n Lösung (6,5018 g 1000 ml) zur Umsetzung und zur Prüfung des Wirkungswertes der Lauge zu empfehlen.

Beleganalysen.

0,1 n Jodlösung ml	Einwaage Jod g	Verbrauch 0,1 n NaOH-Lsg. ml	gef. Jod g
10,30	0,1307	10,31	0,1309
9,27	0,1177	9,30	0,1180
8,24	0,1046	8,22	0,1043

Dipl.-Chem. Dr. B. STEMPEL, Recklinghausen, Elperweg 83^{II}.

Argentometrische Bestimmung von Jod.

(Makro- und Mikrobestimmung.)

Von

B. STEMPEL.

(Eingegangen am 16. November 1953.)

Wie Versuche ergaben, läßt sich Jod nach quantitativer Reduktion durch Hydrazinsulfat zu Jodwasserstoff mit Vorteil argentometrisch, vor allem nach FAJANS unter Anwendung von Eosin als Adsorptionsindicator bestimmen. Das Verfahren hat vor der Titration mit Natriumthiosulfat den Vorzug, daß Bestimmungen selbst mit 0,001 n AgNO_3 -Lösung einwandfrei durchgeführt werden können. Hohe Alkoholkonzentrationen (80%) stören weder Reduktion noch Titration.

Ausführung: In einem Kolben gibt man zu überschüssiger, mit Lauge gegen Methylrot neutralisierter Hydrazinsulfatlösung die zu bestimmende Jodlösung. Nach 15 min wird der Jodwasserstoff nach Zusatz von 1—5 Tropfen 0,5% iger Eosinlösung mit eingestellter Silbernitratlösung bis zum plötzlichen Farbumschlag der Flüssigkeit nach Purpurrot titriert.

1000 ml 0,1 n Silbernitratlösung entsprechen 12,692 g Jod.

Beleganalysen.

0,1 n Jodlsg. ml	0,1 n $\text{N}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. ml	Einwaage g Jod	0,1 n AgNO_3 -Lsg. ml	gefunden g Jod
10,30	30,00	0,1307	10,30	0,1307
9,27	30,00	0,1177	9,30	0,1180
8,24	30,00	0,1046	8,22	0,1043
0,01 n Jodlsg. ml	0,1 n $\text{N}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. ml	Einwaage g Jod	0,01 n AgNO_3 -Lsg. ml	gefunden g Jod
10,30	3,00	0,01307	10,33	0,01311
9,27	3,00	0,01177	9,30	0,01183
8,24	3,00	0,01046	8,22	0,01043
0,001 n Jodlsg. ml	0,1 n $\text{N}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. ml	Einwaage g Jod	0,001 n AgNO_3 -Lsg. ml	gefunden g Jod
10,30	0,3	0,001307	10,25	0,001301
9,27	0,3	0,001177	9,25	0,001177
8,24	0,3	0,001046	8,25	0,001047
3,09	0,3	0,000395	3,05	0,000387
2,06	0,3	0,000261	2,05	0,000260
1,03	0,3	0,000131	1,03	0,000131
0,52	0,3	0,000066	0,51	0,000066
0,21	0,3	0,000027	0,21	0,000027

Dipl.-Chem. Dr. B. STEPFEL, Recklinghausen, Elperweg 83^{II}.

Aus dem Chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule Aachen.

Das Problem der Behandlung von Gleichgewichten mit vielen Komponenten im Rahmen der Technologie des Kesselspeisewassers.

Von

W. FUCHS, H. E. HÖMIG und A. LEYER.

Mit 13 Textabbildungen.

(Eingegangen am 19. Oktober 1953.)

Im hiesigen Institut wurden experimentelle Untersuchungen über die quantitative Bestimmung von Kohlensäurespuren in Kesselspeisewasser sowie ferner über die Schnellbewertung von Ionenaustauschern durchgeführt.

Hierbei ergab sich, daß es wünschenswert ist, nur wenige, gut ausführbare Messungen zu machen, aus den wenigen, so erhaltenen Daten aber alles Notwendige über den jeweiligen Zustand des Systems abzuleiten. Die Aufgabe läßt sich ganz allgemein durch Wahl geeigneter rechnerischer Mittel lösen.

Die Rechnungen sind im Prinzip einfach, doch erfordern die Ansätze eine gewisse Übung und die numerische Durchführung kostet unter Umständen Zeit. Die Ergebnisse der Rechnungen können aber graphisch festgelegt werden und können dann auch von technischem Hilfspersonal angewendet werden.

Zur vollständigen Beschreibung der Verhältnisse in einer hochverdünnten wäßrigen Lösung von Ammoniak und Kohlensäure benötigen wir nur zwei Angaben, nämlich den mit üblichen Mitteln festgestellten pH -Wert sowie den Wert für die Gesamtkohlensäure, die mit Hilfe des im hiesigen Institut entwickelten Verfahrens bestimmt werden kann.

Nach Durchführung der notwendigen Rechnungen, die im folgenden noch genauer dargestellt werden, verfügt man über eine Anzahl graphischer Darstellungen, aus denen man jeweils den Gehalt an freier Kohlensäure mühelos entnehmen kann.

Zur schnellen und sicheren Bestimmung des Zeitpunktes, in dem ein Austauscher erschöpft ist, benötigen wir in unserem Verfahren eine qualitative Kenntnis der in dem zu enthärtenden Wasser vorhandenen Ionen sowie ferner den pH -Wert und die Leitfähigkeit sowohl des Rohwassers als auch des behandelten Wassers. Mit Hilfe desselben Rechenapparates, der, wie oben angegeben, die Verhältnisse in hochverdünnten wäßrigen Lösungen von Ammoniak und Kohlensäure zu ermitteln gestattet, können wir mit Hilfe einer Reihe graphischer Darstellungen die Verhältnisse in dem das Austauscherbett verlassenden Wasser erfassen, so daß der Zeitpunkt der Erschöpfung wiederum von technischem Hilfspersonal leicht erkannt werden kann.

Wir wenden uns nunmehr der Darstellung des Rechenapparates zu, der es gestattet, ganz allgemein Gleichgewichte mit vielen Komponenten zu behandeln, und der so den Weg zu einer auch für den mathematisch nicht Vorgebildeten sicheren Deutung weniger Meßergebnisse gestattet.

Zur Durchführung der Rechnungen braucht man gewisse Ansätze, die man mit Methoden erhält, welche anscheinenderstmal von S. R. BRINKLEY¹ für Gasgleichgewichte verwendet wurden. In Weiterentwicklung dieser Arbeiten haben wir ein Rechenverfahren benutzt, das sich bei den eigenen Arbeiten gut bewährt hat. Ein Abriß dieser Methode wird hiermit gegeben.

1. Allgemeine Darstellung der Rechenmethode.

Es wird ein heterogenes System mit fester und flüssiger Phase betrachtet, in welchem nur Elektrolyte (Basen, Säuren, Salze) enthalten sind.

Die festen Stoffe werden nicht als absolut unlöslich angenommen, so daß jeder Stoff der festen Phase zugleich (wenn eventuell auch nur in Spuren) in der Lösung vorhanden ist. Die gelösten Stoffe wiederum sind nach Maßgabe ihrer entsprechenden Dissoziationskonstanten mehr oder weniger in Ionen aufgespalten. Das Lösungsmittel nimmt zunächst bei der systematischen Behandlung keine Sonderstellung ein.

Es mögen sich im System p Elemente

$$X_1, X_2, \dots, X_p \quad (1.1)$$

befinden. Aus diesen setzen sich die Ionen bzw. Moleküle des Systems

$$Y_i = \sum_{j=1}^p \alpha_{ij} X_j \quad (i = 1, \dots, q) \quad (1.2)$$

zusammen. Es sind hier nur die im System wirklich existierenden Stoffe aufzuführen (z.B. nicht HCl, sondern H^+ , Cl^-). Die Indices α_{ij} bilden eine Matrix, deren einzelne Zeilen

$$y_i = (\alpha_{i1}, \dots, \alpha_{ip}) \quad (1.3)$$

man nach BRINKLEY als Formelvektoren der Substanzen Y_i bezeichnet. Der Rang der Matrix der Formelvektoren bestimmt die Anzahl der unabhängigen Komponenten. Wenn r die Zahl der unabhängigen Komponenten ist, existieren $(q - r)$ linear abhängige Formelvektoren:

$$y_i = \sum_{j=1}^r \nu_{ij} y_j \quad (i = r + 1, \dots, q). \quad (1.4)$$

Diesen Gleichungen entsprechen $(q - r)$ Reaktionsgleichungen:

$$Y_i = \sum_{j=1}^r \nu_{ij} Y_j \quad (i = r + 1, \dots, q). \quad (1.5)$$

Es handelt sich hier um Reaktionen im weiteren Sinne, vor allem auch um Dissoziationsvorgänge. Die in der festen Phase vorkommenden Stoffe sind nicht unter die unabhängigen Stoffe aufzunehmen. Deren Wahl ist im übrigen weitgehend willkürlich, nur muß eben der Rang der Matrix der α_{ij} für die gewählten Stoffe r sein.

Den $(q - r)$ -Reaktionen (1.5) entsprechen $(q - r)$ -Gleichgewichte. In Elektrolytsystemen handelt es sich dabei vorwiegend um Dissoziationsgleichgewichte, denen Gleichgewichtsbeziehungen der Form

$$c_{Y_i} = K_i \frac{\prod_{j=1}^r (c_{Y_j} \cdot f_{Y_j})^{\nu_{ij}}}{f_{Y_i}} \quad (i = r + 1, \dots, q) \quad (1.6)$$

entsprechen.

Dabei bedeuten: c_{Y_i} - Konzentration des Stoffes Y_i (Mol/l). — K_i = Thermodynamische Gleichgewichtskonstante. — f_{Y_i} = Aktivitätskoeffizient des Stoffes Y_i .

In fester Phase mögen u Stoffe vorliegen. Für diese sind keine entsprechenden Gleichungen verfügbar. Der Grund dafür ist, daß die neben der festen Phase in der Flüssigkeit vorkommenden Moleküle meist weitgehend dissoziiert sind, so daß die Menge des undissoziiert gelösten Stoffes neben der festen Phase und den Ionen eine untergeordnete Rolle spielt. Die Löslichkeitsangaben beschränken sich daher in den meisten Fällen (zumindest bei schwerlöslichen Stoffen!) auf die Löslichkeitsprodukte. Diese vermögen folgende Alternativaussagen zu geben:

$$c_{Y_i}^* = 0, \quad \text{wenn} \quad \prod_{j=1}^r (c_{Y_j} \cdot f_{Y_j})^{v_{ij}} < \mathcal{L}_i, \quad (1.7a)$$

oder

$$\prod_{j=1}^r (c_{Y_j} \cdot f_{Y_j})^{v_{ij}} = \mathcal{L}_i, \quad \text{wenn} \quad c_{Y_i}^* \neq 0. \quad (1.7b)$$

Dabei kennzeichnet der Stern die feste Phase. $\mathcal{L}_i$ ist das Löslichkeitsprodukt des i -ten Stoffes. Es sind dies $2u$ Gleichungen, von denen jeweils u gültig sind.

Zu diesen Gleichungen tritt nun die in jedem Elektrolytsystem gültige Neutralitätsgleichung hinzu:

$$\sum z_{Y_i} \cdot c_{Y_i} = 0 \quad (i = 1, \dots, 9). \quad (1.8)$$

In dieser Gleichung treten natürlich nur Ionenkonzentrationen auf. z ist dabei die Wertigkeit. Einen weiteren Satz von Gleichungen liefert das Gesetz der Massenerhaltung. Nennt man Q_X die Gesamtmenge des Elementes X im System (gemessen in Mol/l), so kann man unmittelbar folgende Gleichungen anschreiben:

$$Q_{X_j} = \sum_{i=1}^q \alpha_{ij} c_{Y_i} + \sum_{i=q-u+1}^q \alpha_{ij} c_{Y_i}^* \quad (j = 1, \dots, p), \quad (1.9)$$

wobei die in der festen Phase auftretenden Moleküle in der Liste der Y_i an die u letzten Plätze gestellt sind. Von den p -Gleichungen (1.9) sind aber wegen des Ranges der Matrix α_{ij} nur r linear unabhängig. Genau r linear unabhängige Gleichungen erhält man folgendermaßen. Man setzt an:

$$Q_{X_j} = \sum_{i=1}^r \alpha_{ij} w_i \quad (j = 1, \dots, p) \quad (1.10)$$

und erhält durch Vergleich mit den Gleichungen (1.9) unter Benutzung der Gleichungen (1.5):

$$w_i = c_{Y_i} + \sum_{\alpha=1}^q \nu_{\alpha i} c_{Y_i} + \sum_{\alpha=q-u+1}^q \nu_{\alpha i} c_{Y_i}^* \quad (i = 1, \dots, r). \quad (1.11)$$

Man berechnet bei der praktischen Anwendung die w_i aus dem Gleichungssystem (1.10) und hat dann r Gleichungen (1.11), die die Bedingung der Massenerhaltung realisieren.

In allen bisher angeschriebenen Gleichungen nimmt das Lösungsmittel formal keine Sonderstellung ein. Tatsächlich gibt es aber einen Unterschied zwischen ihm und den anderen Komponenten: Die Größe c_r ist für das Lösungsmittel eine Konstante. Dies ist bei der Abzählung der Variablen zu beachten.

Man hat in der Lösung demnach außer dem Lösungsmittel $(q - 1)$ verschiedene Stoffe (Ionen sind hier als Stoffe mitgezählt), gekennzeichnet durch $(q - 1)$ Größen c_{r_i} . In der festen Phase existieren u Stoffe mit den Konzentrationen $c_{r_i}^*$. Schließlich dienen zur vollständigen Beschreibung des Systems noch die p Größen Q_{x_j} , von denen aber nur r linear unabhängig sind. An Gleichungen stehen zur Verfügung:

$$\begin{array}{ll} (q - r) & \text{Gleichungen (1.6),} \\ u & \text{Gleichungen (1.7),} \\ 1 & \text{Neutralitätsgleichung (1.8),} \\ r & \text{Gleichungen (1.11),} \end{array}$$

also insgesamt $(q + u + 1)$ Gleichungen für $(q + u + r - 1)$ Unbekannte. Es sind demnach $(r - 2)$ Größen wählbar, der Rest ist bestimmt. (Die thermischen Variablen Druck, Temperatur usw. sind hier nicht berücksichtigt. Sie können für den vorliegenden Fall auch allgemein als bekannt bzw. vorgegeben angenommen werden.)

Bei der Durchführung einer Rechnung wird die Auswahl der $(r - 2)$ vorzugebenden Größen durch praktische Gesichtspunkte bestimmt sein. Eine Beschränkung besteht insofern, als die vorgegebenen Größen voneinander unabhängig sein müssen. Man kann sich bei der Auswahl häufig schon von seinem „Chemischen Gefühl“ leiten lassen. Es wird z. B. wohl kaum jemand für ein System die H^+ - und OH^- -Ionenkonzentration vorgeben. Mathematisch läßt sich das so formulieren: Die gewählten Größen seien $C_1, C_2, \dots, C_{r-2}$. Sie sind unabhängig, wenn zwischen ihnen keine Beziehung der Art

$$f(C_1, C_2, \dots, C_{r-2}) = 0 \quad (1.12)$$

herstellbar ist, wo beliebig viele der Größen C_i fehlen dürfen und außer den C_i nur Konstanten auftreten dürfen. (Diese können natürlich noch Funktionen der thermischen Variablen sein.)

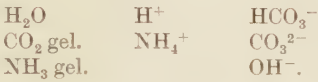
2. Die Berechnung der freien Kohlensäure aus Gesamtkohlensäure und p_H .

In modernen Anlagen aufbereitetes Kesselspeisewasser enthält Gase wie z. B. Kohlensäure nur in Spuren (< 1 mg/Liter). Zur quantitativen Bestimmung solcher CO_2 -Spuren haben wir ein Verfahren entwickelt, welches es gestattet, selbst einige Hundertstel Milligramm CO_2 noch mit genügender Genauigkeit zu messen². Aus technischen Gründen ist dabei

aber nur die Gesamtkohlensäure faßbar, während den Techniker vorzugsweise die sogenannte freie Kohlensäure interessiert, d. h. diejenige Kohlensäuremenge, die nicht durch eine äquivalente Menge einer Base neutralisiert wird.

Für den technisch bedeutsamen Fall der Anwesenheit von Ammoniak neben Kohlensäure haben wir mit den oben dargestellten Methoden den Anteil der freien Säure berechnet. Es ergibt sich dabei Folgendes:

Im Gleichgewichtssystem $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{NH}_3$ befinden sich folgende Moleküle bzw. Ionen:



Die Matrix der Formelvektoren ergibt sich aus der Tab. 1:

Tabelle 1.

Nr.	Stoff	C	O	H	N
1	H ₂ O	0	1	2	0
2	CO ₂	1	2	0	0
3	NH ₃	0	0	3	1
4	H ⁺	0	0	1	0
5	NH ₄ ⁺	0	0	4	1
6	HCO ₃ ⁻	1	3	1	0
7	CO ₃ ²⁻	1	3	0	0
8	OH ⁻	0	1	1	0

Der Rang dieser Matrix ist vier. So ist z. B. die Determinante aus den Formelvektoren der Stoffe H₂O, CO₂, H⁺, NH₄⁺ von Null verschieden.

0

1

2

0

1

2

0

0

0

0

1

0

0

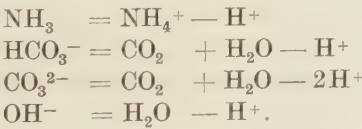
0

4

1

1.

Es gibt somit vier unabhängige Stoffe im System, z. B. die Stoffe H₂O, CO₂, H⁺, NH₄⁺, die auch für die weitere Rechnung benutzt werden sollen. Die vier restlichen Stoffe müssen nun durch Reaktionsgleichungen der Art (1.5) dargestellt werden. Es ergibt sich:



Diesen Gleichungen entsprechen vier Dissoziationsgleichgewichte, welche Aussagen vom Typ der Gleichungen (1. 6) liefern:

$$[\text{NH}_3] = K_N \frac{f_{\text{NH}_4^+}}{f_{\text{NH}_3} \cdot f_{\text{H}^+}} \cdot \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{H}^+]} \quad (2.1)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = K_1 \frac{f_{\text{CO}_2 \text{ gel.}}}{f_{\text{H}_2\text{CO}_3^-} \cdot f_{\text{H}^+}} \cdot \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{H}^+]} \quad (2.2)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_1 \cdot K_2 \frac{f_{\text{CO}_2 \text{ gel.}}}{f_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot f_{\text{H}^+}^2} \cdot \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{H}^+]^2} \quad (2.3)$$

$$[\text{OH}^-] = K_w \frac{1}{f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{H}^+}} \cdot \frac{1}{[\text{H}^+]} \quad (2.4)$$

Die chemischen Symbole in eckigen Klammern bedeuten Konzentrationen.

Man bemerkt, daß diese Gleichungen sich nicht streng dem oben angegebenen Reaktionsmechanismus anpassen, sondern eine Form haben, wie man sie in der Literatur findet. Sie leisten auf jeden Fall das verlangte, nämlich die abhängigen mit den unabhängigen Größen zu verknüpfen.

Die Neutralitätsgleichung (1.8) lautet im vorliegenden Fall:

$$[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (2.5)$$

Die Gleichungen (1.10) liefern hier die Beziehungen:

$$Q_o - 2Q_c = [\text{H}_2\text{O}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (2.6)$$

$$Q_c = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (2.7)$$

$$Q_H - 2Q_o + 4Q_c - 4Q_N = [\text{H}^+] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{OH}^-] - [\text{NH}_3] \quad (2.8)$$

$$Q_N = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3]. \quad (2.9)$$

Die Gleichungen (2.1) bis (2.9) stellen jetzt also neun Beziehungen zwischen den 11 Größen $[\text{CO}_2]$, $[\text{H}^+]$, $[\text{NH}_3]$, $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{OH}^-]$, Q_H , Q_o , Q_c , Q_N her, von denen folglich zwei vorgegeben sein müssen, damit alle anderen bestimmt sind. Die Größen Q_o und Q_H sind für das Problem ohne Interesse. Läßt man sie weg und streicht zugleich die Gleichungen (2.6) und (2.8), so ändert sich an der Abzählung nichts.

Als vorgegebene Größen betrachten wir für unsere Aufgabe Q_c und $[\text{H}^+]$. Die erstere folgt sofort aus der gemessenen Gesamtkohlensäure, die zweite aus dem leicht meßbaren p_H -Wert der Lösung.

Zur Kenntnis der freien Kohlensäure bzw. des freien Ammoniaks gelangt man folgendermaßen. Löst man in Wasser NH_4HCO_3 und leitet zusätzlich CO_2 oder NH_3 ein, so nennt man diejenigen Anteile an Gelöstem, die ursprünglich dem Salz angehörten, gebundene Anteile, die darüber

hinaus existierenden freien Anteile. Insgesamt läßt sich folgende Bilanz ziehen:

$$[\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = c_s + c_K \quad (2.10)$$

$$[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = c_s + c_A. \quad (2.11)$$

c_s = Konzentration an NH_4HCO_3 ; c_K = Konzentration der freien Kohlensäure; c_A = Konzentration des freien Ammoniaks.

Die links stehenden Größen sind nach vorigem bekannt. Es liegen nun zwei Gleichungen für zwei Unbekannte vor, denn eine der beiden Größen c_K, c_A ist stets Null. Es existiert ein p_H -Grenzwert, oberhalb dessen $c_K = 0$ ist und unterhalb dessen $c_A = 0$ ist. Der p_H -Grenzwert ist dadurch gekennzeichnet, daß bei ihm $c_K = c_A = 0$ ist. Für ihn gilt also:

$$[\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]. \quad (2.12)$$

Die numerische Auswertung der Gleichungen kann nur iterativ erfolgen, da die in den Gleichungen (2.1) bis (2.4) auftretenden Aktivitätskoeffizienten von allen c_i abhängen. Für eine erste Näherung setzt man sie alle gleich eins. Mit den dann ermittelten c_i -Werten berechnet man die f_i und kann dann korrigierte c_i -Werte ausrechnen usw. Für viele technologische Aufgaben genügt indessen die erste Näherung, zumal das Kesselspeisewasser auf jeden Fall ein hochverdünntes System ist. Man muß dabei mit Fehlern bis zu etwa 10% rechnen, wenn die Gesamt-Ionenstärke den Wert 0,01 nicht übersteigt.

In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse einer numerischen Auswertung unter Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten wiedergegeben. Die Rechnungen gelten für $t = 25^\circ \text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$ und sind mit folgenden Zahlenwerten durchgeführt:

$$\begin{aligned} K_1 &= 4,31 \cdot 10^{-7} \\ K_2 &= 5,61 \cdot 10^{-11} \\ K_w &= 1,01 \cdot 10^{-14} \\ K_N &= 6,1 \cdot 10^{-10} \end{aligned}$$

Abb. 1 (S. 110) gibt den p_H -Grenzwert bei verschiedenen Salzkonzentrationen an. Für hohe Salzkonzentrationen nähert er sich dem Wert 7,77, für sehr kleine Konzentrationen dem Wert 7. Zwischen 10 mg und 0,01 mg geht er stetig von dem einen Endwert in den anderen über.

In Abb. 2 (S. 110) ist der Zusammenhang zwischen Q_c (gerechnet als Total- CO_2), p_H -Wert und freiem CO_2 dargestellt. Dieses Diagramm gestattet auf einfache Weise aus gemessenem Total- CO_2 und p_H die freie Kohlensäure zu ermitteln.

Die Abb. 3 (S. 110) gestattet dasselbe für freies Ammoniak. Bemerkenswert ist hier die charakteristische Änderung der Kurvenform, sobald der obere p_H -Wert 7,77 unterschritten wird.

Abb. 4 und 5 zeigen noch etwas deutlicher die Verhältnisse im Übergangsbereich. Noch für etwa 5 mg Total- CO_2 /Liter kann unterhalb pH 7,77 kein freies Ammoniak existieren. Bei 1 mg/Liter verschiebt sich

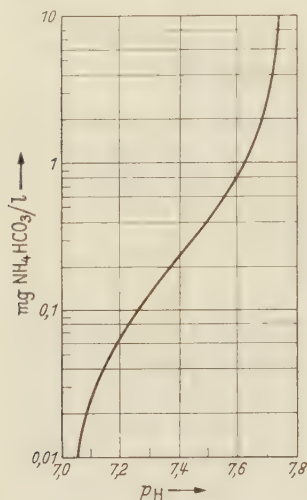


Abb. 1. pH -Wert wäßriger Lösungen.

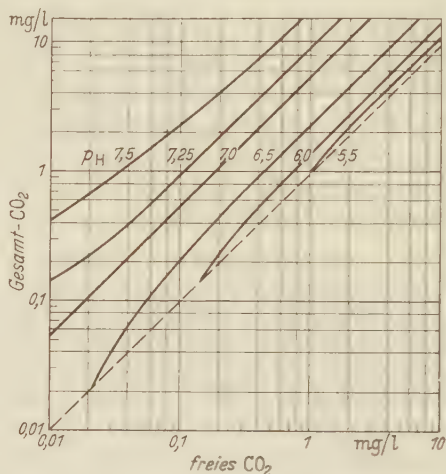


Abb. 2. Zusammenhang zwischen Total-Kohlensäure, freier Kohlensäure und pH in wäßriger Lösung.

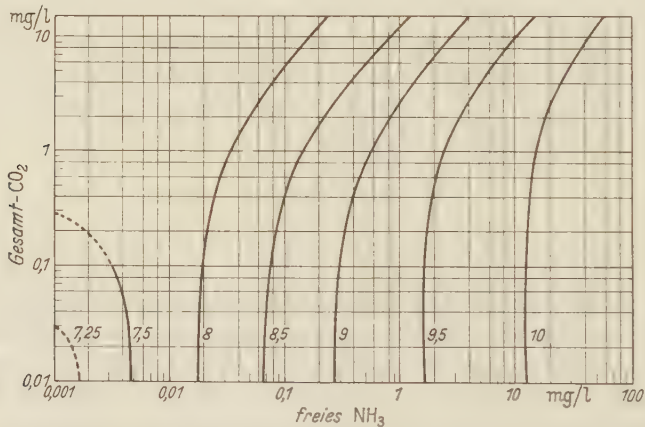


Abb. 3. Zusammenhang zwischen Total-Kohlensäure, freiem Ammoniak und pH in wäßriger Lösung.

aber der Grenz- pH -Wert schon bis 7,7 und bei noch kleinerem Total- CO_2 bis herunter zu pH 7.

Definiert man die Alkalinität durch die Gleichung:

$$S = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+], \quad (2.13)$$

so ersieht man aus der Neutralitätsgleichung, daß die Alkalinität hier

mit $[\text{NH}_4^-]$ identisch ist. Der Zusammenhang dieser Größe mit pH - und Total- CO_2 ist in Abb. 6 wiedergegeben.

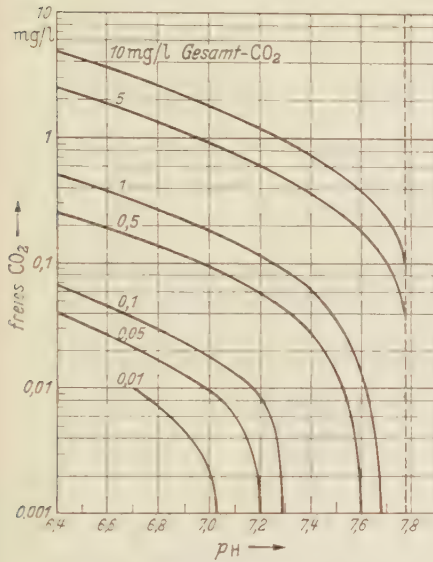


Abb. 4. Zusammenhang zwischen Total- CO_2 , freiem CO_2 und pH im Grenzgebiet.

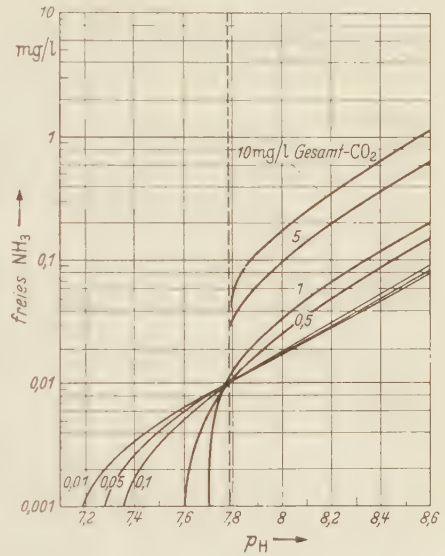


Abb. 5. Zusammenhang zwischen Total- CO_2 , freiem NH_3 und pH im Grenzgebiet.

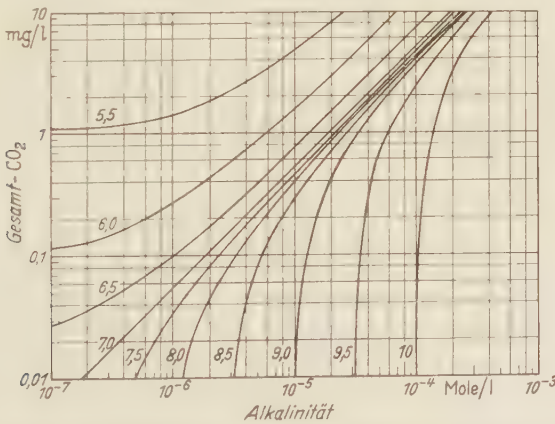


Abb. 6. Zusammenhang zwischen Alkalinität, Total- CO_2 und pH .

Der Zusammenhang zwischen gebundenen und freien Lösungsanteilen und dem pH -Wert ist in einem zum Teil etwas anderen Konzentrationsbereich von MEYER und WERNER³ berechnet worden. Ihre Ergebnisse werden durch unsere Rechnungen bestätigt; auf die Wiedergabe der Kurven kann daher hier verzichtet werden.

Die p_H -Werte reiner CO_2 - bzw. NH_3 -Lösungen erhält man durch einfache Spezialisierung der Ausgangsgleichungen. Sie sind in den Abb. 7 und 8 aufgetragen.

3. Leitfähigkeits- und p_H -Messungen zur Bewertung und Kontrolle von Ionenaustauschern.

Zur Schnellbewertung und Kontrolle von Ionenaustauschern eignen sich vorzüglich kontinuierliche Leitfähigkeits- und p_H -Messungen des Filtrates. Bei Studien dieser Art fanden wir eine bemerkenswerte Erscheinung, über die unseres Wissens in der Literatur noch nicht berichtet wurde¹. Wird Rohwasser über einen H- oder OH-Austauscher geschickt, so ist die Leitfähigkeit des Filtrates gegenüber der des Rohwassers stark verändert. Diese veränderte Leitfähigkeit bleibt während

der Austauschperiode konstant, bis sich der Austauscher seiner Erschöpfung nähert. Dann geht die Leitfähigkeit aber nicht, wie man erwarten könnte, stetig auf den Rohwasserwert zurück, sondern durchläuft zunächst ein charakteristisches Minimum, das zum Teil erheblich unter den Leitfähigkeiten von Rohwasser und Filtrat liegt. Auf dem Schreibstreifen des Leitfähigkeitsschreibers erscheint dieses Minimum oft als scharfe Spitze, die die ganze Breite des Streifens überdeckt. Untersuchungen mit Salzlösungen bekannter Zusammensetzung ergaben, daß dieses Minimum immer dann auftritt, wenn infolge bestimmter Sekundärreaktionen im Filtrat Ionen zu undissoziierten Molekülen zusammentreten können. So zeigt z. B. eine reine NaCl-Lösung weder beim H- noch beim OH-Austausch diese Erscheinung. Eine Lösung von Kochsalz und Soda liefert dagegen beim H-Austausch ein scharfes Minimum, das durch Bildung undissoziierter Kohlensäure hervorgerufen

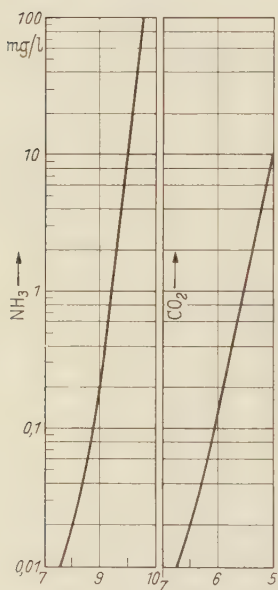


Abb. 7.

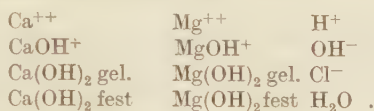
Abb. 8.

wird. Beim OH-Austausch erhält man ein deutliches Minimum, wenn eine Lösung von Calciumchlorid und Magnesiumchlorid filtriert wird. Es bildet sich in diesem Fall undissoziiertes, festes $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Eine rechnerische Behandlung der Vorgänge gibt nun auf folgende Fragen eine Antwort:

a) Wie ist der genaue Vorgang bei der Ausbildung des Leitfähigkeitsminimums?

- b) Bei welchem Erschöpfungsgrad tritt das Minimum auf?
 c) Wie sind die p_H -Werte während der Erschöpfung?
 d) Welche Ionenkonzentrationen liegen während der Erschöpfung vor?

Als Beispiel möge hier der rechnerisch interessantere Fall des *OH-Austausches* gezeigt werden. Das „Rohwasser“ möge CaCl_2 und MgCl_2 enthalten. Dann liegen im System folgende Ionen bzw. Moleküle vor:



Bildet man die Matrix der Formelvektoren bezüglich der Elemente Ca, Mg, O, H, Cl, so stellt man fest, daß sie den Rang 5 hat. Unabhängige „Stoffe“ sind z. B. Ca^{++} , OH^- , Mg^{++} , H_2O , Cl^- . Die Konzentrationen der anderen Stoffe lassen sich mit ihrer Hilfe ausdrücken. Dazu dienen zunächst fünf Gleichungen der Art (1.6), die unter Fortlassung der Aktivitätskoeffizienten angeschrieben werden:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w \quad (3.1)$$

$$[\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{OH}^-] = K_1 \cdot [\text{CaOH}^+] \quad (3.2)$$

$$[\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{Ca}(\text{OH})_2 \text{ gel.}] \quad (3.3)$$

$$[\text{Mg}^{++}] \cdot [\text{OH}^-] = K_3 \cdot [\text{MgOH}^+] \quad (3.4)$$

$$[\text{Mg}^{++}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = K_3 \cdot K_4 \cdot [\text{Mg}(\text{OH})_2 \text{ gel.}] \quad (3.5)$$

Die mögliche Existenz von Ungelöstem wird durch folgende Alternativen berücksichtigt:

$$[\text{Ca}(\text{OH})_2]^* = 0 \quad \text{oder} \quad [\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = \mathfrak{L}_c \quad (3.6 \text{ a u. b})$$

$$[\text{Mg}(\text{OH})_2]^* = 0 \quad \text{oder} \quad [\text{Mg}^{++}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = \mathfrak{L}_m \quad (3.7 \text{ a u. b})$$

Die Neutralitätsgleichung lautet:

$$[\text{H}^+] + 2[\text{Ca}^{++}] + 2[\text{Mg}^{++}] + [\text{CaOH}^+] + [\text{MgOH}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]. \quad (3.8)$$

Von den fünf Gleichungen der Massenerhaltung interessieren für unsere Aufgabe nur zwei:

$$Q_{\text{Ca}} = [\text{Ca}^{++}] + [\text{CaOH}^+] + [\text{Ca}(\text{OH})_2] + [\text{Ca}(\text{OH})_2]^* \quad (3.9)$$

$$Q_{\text{Mg}} = [\text{Mg}^{++}] + [\text{MgOH}^+] + [\text{Mg}(\text{OH})_2] + [\text{Mg}(\text{OH})_2]^*. \quad (3.10)$$

Für insgesamt 13 Größen liegen jetzt also 10 Gleichungen vor, so daß 3 Größen willkürlich vorgeschrieben werden können. Für das vorliegende Problem ist es zweckmäßig Q_{Ca} und Q_{Mg} fest vorzugeben, da diese Größen beim Anionenaustausch ungeändert bleiben und $[\text{Cl}^-]$ zu variieren, wodurch man verschiedene Erschöpfungsgrade erfaßt. Der Erschöpfungsgrad wird durch den im Filtrat vorhandenen Bruchteil $\left(E = \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}_0^-]} \right)$ der ursprünglich vorhandenen Cl^- -Ionenkonzentration ausgedrückt. Er kann also Werte zwischen Null und Eins annehmen. Bei der numerischen Auswertung des Gleichgewichtssystems wurden folgende Annahmen gemacht:

$$\begin{aligned} t &= 18^\circ \text{C} \\ p &= 1 \text{ atm} \\ Q_{\text{Ca}} &= 0,79 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/Liter} \\ Q_{\text{Mg}} &= 0,79 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/Liter.} \end{aligned}$$

Weiter wurde $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ gel. ≈ 0 angenommen, da ein numerischer Wert für K_4 nicht bekannt ist. Für die übrigen Konstanten wurden folgende Werte benutzt:

$$\begin{aligned} K_W &= 0,61 \cdot 10^{-14} \\ K_1 &= 4 \cdot 10^{-2} \\ K_2 &= 4,55 \cdot 10^{-3} \\ K_3 &= 4 \cdot 10^{-3} \\ L_C &= 5,47 \cdot 10^{-6} \\ L_M &= 6,0 \cdot 10^{-10} \end{aligned}$$

Es zeigt sich, daß unter diesen Verhältnissen für die interessierenden Erschöpfungsgrade die Gleichungen (3.6a) und (3.7b) gelten. Die Ergebnisse der ersten Näherung (Aktivitätskoeffizienten = 1) sind in den folgenden Abbildungen wiedergegeben.

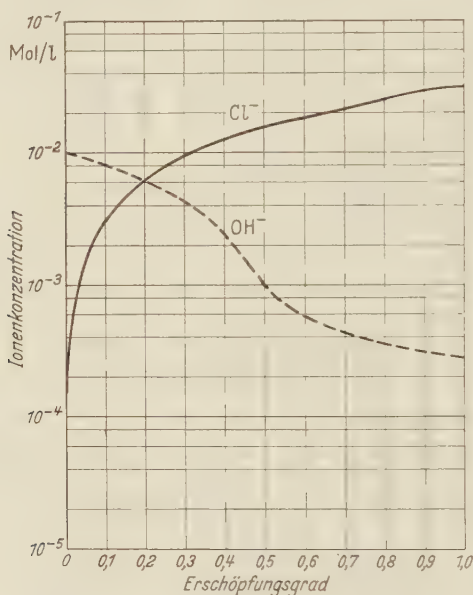


Abb. 9. Berechneter OH^- -Austausch. Konzentrationen während der Erschöpfungsperiode.

Abb. 9 gibt die Konzentration an $[\text{Cl}^-]$ - und $[\text{OH}^-]$ -Ionen in Abhängigkeit vom Erschöpfungsgrad im einfach logarithmischen Maßstab wieder. Man erkennt den Zusammenhang zwischen $[\text{Cl}^-]$ und Erschöpfungsgrad, der durch die Definition $E = \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}_0]}$ gegeben ist.

Abb. 10 zeigt in Abhängigkeit von E die Konzentrationen der Calciumverbindungen, Abb. 11 die Konzentrationen der Magnesiumverbindungen. Bemerkenswert ist, daß infolge des Löslichkeitsproduktes von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bei E -Werten von 0 bis 0,40 praktisch der gesamte Mg -Gehalt undissoziiert vorliegt.

Abb. 12 zeigt die aus sämtlichen Ionenanteilen errechnete spezifische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von E im linearen Maßstab.

Zur Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit wurde die Gleichung (3.11) benutzt:

$$\kappa = \frac{1}{1000} \cdot \sum_i c_i \cdot z_i \cdot \lambda_i. \quad (3.11)$$

Darin bedeuten:

c_i = Ionenkonzentration

z_i = Wertigkeit

λ_i = Ionenbeweglichkeit.

Die Zahlenwerte für λ_i wurden dem Taschenbuch für Chemiker und Physiker von D'Ans und Lax (1949), S. 1236 ff. entnommen. Das in den Versuchen gefundene Leitfähigkeitsminimum errechnet sich bei den gewählten Salzkonzentrationen zu dem Erschöpfungsgrad $E = 0,45$.

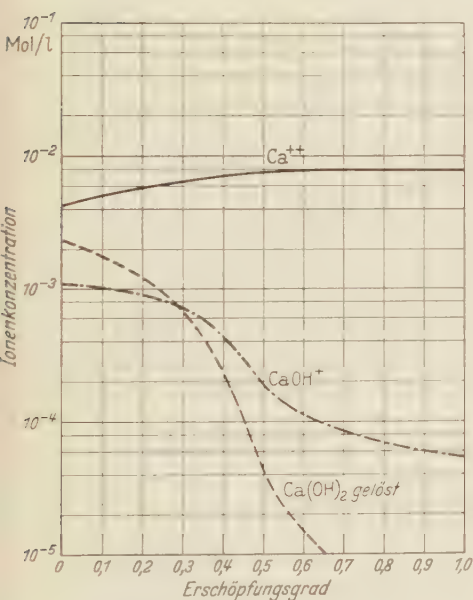


Abb. 10. Berechneter OH^- -Austausch. Konzentrationen während der Erschöpfungsperiode.

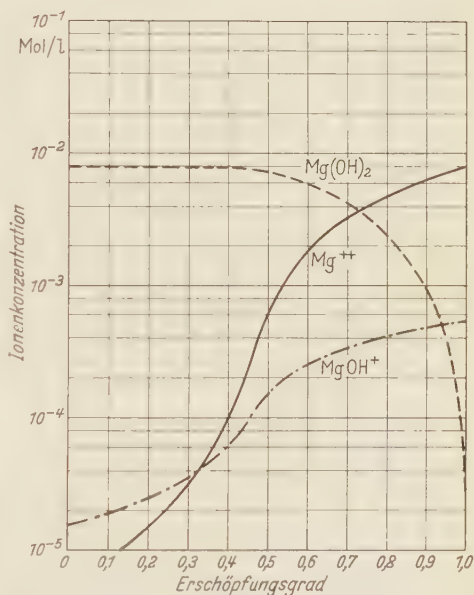


Abb. 11. Berechneter OH^- -Austausch. Konzentrationen während der Erschöpfungsperiode.

Abb. 12 (S. 116) gibt außer der Leitfähigkeit noch den Verlauf der pH-Kurve in linearem Maßstab in Abhängigkeit vom Erschöpfungsgrad wieder.

Außer dem bisher besprochenen Fall des Anionen-Austauschs wurde auch der *Kationen-Austausch* in gleicher Weise untersucht. Das dabei festgestellte, besonders deutliche Leitfähigkeitsminimum während der Erschöpfung tritt immer dann auf, wenn das Rohwasser außer Mineralsalzen auch kohlensäure Salze enthält.

Die Berechnung der Gleichgewichte in einem derartigen System wurde ausgeführt für ein Wasser, in dem NaCl und Na_2CO_3 enthalten sind, und das in einem Kationen-Austauscherfilter entbast wurde.

Abb. 13 zeigt den Verlauf von Leitfähigkeit und p_H -Wert in Abhängigkeit vom Erschöpfungsgrad.

Deutlich erkennt man, wie die beiden Sprünge in der p_H -Kurve mit dem Umkehrpunkt und dem Knickpunkt in der Leitfähigkeitskurve korrespondieren.

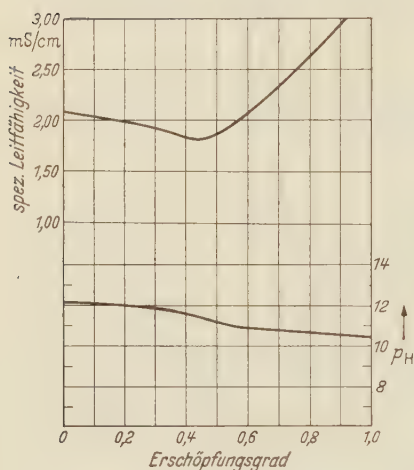


Abb. 12. Berechneter OH^- -Austausch. κ und p_H während der Erschöpfungsperiode.

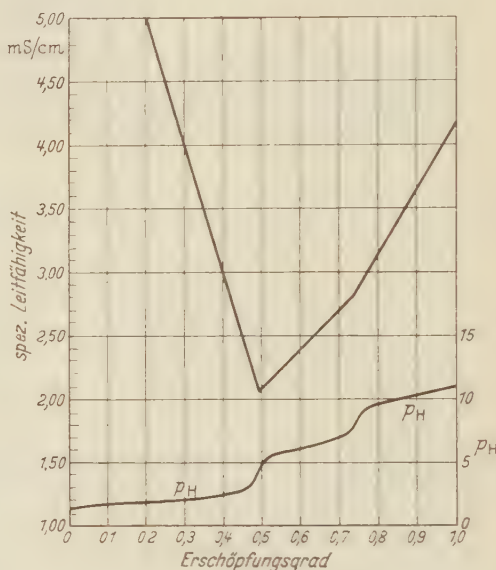


Abb. 13. Berechneter H^+ -Austausch. κ und p_H während der Erschöpfungsperiode.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode zur Berechnung von Vielkomponentengleichgewichten in Elektrolytlösungen mit Bodenkörpern dargestellt.

Unter Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten werden als Beispiele zwei Probleme der Kesselspeisewassertechnik behandelt, und zwar

- a) die Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung des Systems H_2O , NH_3 , CO_2 aus bekanntem p_H -Wert und bekannter Totalkohlensäure;
- b) die Berechnung von Leitfähigkeit und p_H -Wert eines Filtrates beim Anionenaustausch.

Die Ergebnisse werden in übersichtlichen graphischen Darstellungen gezeigt.

Die Verf. sind der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung einer Rechenmaschine zu Dank verpflichtet.

Ebenso danken wir der Vereinigung der Großkesselbesitzer für reges Interesse und wirtschaftliche Förderung dieser Studien.

Literatur.

¹ BRINKLEY, S. R.: J. chem. Physics **15**, 107 (1947). — ² HÖMIG, H. E.: Diss. Aachen 1953. Mitt. Vereinig. Großkesselbesitzer, Heft 25 (1953). — ³ MEYER, A., u. M. WERNER: Mitt. Vereinig. Großkesselbesitzer 1953, Jahrg. 1950/51, 132. — ⁴ LEYER, A.: Diss. Aachen 1953.

Prof. Dr. W. FUCHS, Aachen, Templergraben 55.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur. E. MÜLLER-H. REUTHER: *Elektrochemisches Praktikum*. XVI, 384 Seiten mit 162 Abbildungen. 9. Auflage, Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1953. Preis gebunden DM 14.—.

Die mit einem Geleitwort von FRIEDRICH MÜLLER versehene neue Auflage ist in der Hauptsache ein Nachdruck der von H. REUTHER gründlich überarbeiteten 8. Auflage¹. Neu aufgenommen wurde eine dem einführenden Charakter des Buches entsprechende Beschreibung amperometrischer und polarographischer Methoden, die bei der steigenden Bedeutung dieser Verfahren für analytische Zwecke ohne Frage zu begrüßen ist. Ferner werden als neue Meßgeräte das Multiflexgalvanometer und Multavi 5 erwähnt. Auch wurde ein Teil der Abbildungen modernisiert. Damit wird das seit Jahrzehnten bewährte Buch sich auch weiterhin immer neue Freunde unter den Fachgenossen, namentlich der jüngeren Generation erwerben.

A. GEHRING.

Handbuch der analytischen Chemie. Herausgegeben von W. FRESSENIUS und G. JANDER. Dritter Teil. Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1953.

Band V a β : *Elemente der fünften Hauptgruppe*. Phosphor. XIII, 370 Seiten mit 32 Abbildungen. Preis gebunden DM 72.—.

Band VIII b γ : *Elemente der achten Nebengruppe*. Platinmetalle (Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Ruthenium, Osmium). XIII, 118 Seiten mit 3 Abbildungen. Preis gebunden DM 24.—.

Von den beiden neu erschienenen Bänden² ist der Phosphorband zum größten Teil von R. KLEMENT abgefaßt. Er behandelt die Bestimmungsmethoden des elementaren Phosphors und seiner anorganischen Verbindungen, unter denen naturgemäß die Phosphorsäure und ihre Salze den breitesten Raum einnehmen. Hier sind auch zahlreiche praktische Anwendungen berücksichtigt, so die Bestimmungsvorgänge in Erzen, Schlacken, Aschen, Düngemitteln, Bodenauszügen, in Wasser, in Eisen, Nichteisenmetallen, in den zugehörigen Legierungen, in organischen Stoffen, Lebensmitteln usw. Ein besonderer, von K. LANG geschriebener Abschnitt betrifft die Bestimmungsverfahren der Phosphorsäure in biologischem Material. Die einschlägige Literatur ist in allen Abschnitten bis in die neueste Zeit, zum Teil bis zum Jahre 1952, ausgewertet.

¹ Vgl. diese Z. **132**, 38 (1951).

² Besprechungen früherer Bände vgl. diese Z. **140**, 272 (1953) und früher.

Im Platinband zeichnen für die chemischen Bestimmungsmethoden der Platinmetalle G. BAUER und W. GEIBEL, für die spektrochemischen Verfahren H. OBERLÄNDER als Verfasser, von denen der erste auch an dem qualitativen Platinband maßgebend mitgewirkt hat¹. Hier wie dort ist das schwierige Kapitel der analytischen Chemie der Platinmetalle dank den großen Sondererfahrungen der Verfasser klar und übersichtlich dargestellt.

J. J. LINGANE: *Electroanalytical Chemistry*. IX, 448 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1953. Preis \$ 8.50.

In 18 Kapiteln behandelt der Verfasser die verschiedenen Zweige der elektroanalytischen Methoden, wobei bewußt nur gewisse Gruppen von Methoden ausführlich beschrieben sind, während andere kurz gestreift oder ganz beiseite gelassen werden. Das letzte gilt vor allem für die Polarographie und die zugehörigen amperometrischen (polarimetrischen) Titrationsverfahren, da für diese andere ausführliche Nachschlagwerke vorliegen. Aus dem gleichen Grunde ist auch die Besprechung der Methoden der inneren Elektrolyse und der Elektrophotographie auf wenige Seiten des Buches beschränkt. Mit großem Interesse wird man dagegen alle anderen Kapitel des Werkes verfolgen, die immer wieder die großen Erfahrungen des Verfassers erkennen lassen. Besonders hervorgehoben seien die Abschnitte über die Elektrolysemethoden mit kontrolliertem Elektrodenpotential, die durch die Entwicklung automatischer Apparate (LINGANE-JONES-Potentiostat usw.) zu leicht auszuführenden Verfahren geworden sind. Auch auf die sehr entwicklungsfähigen coulometrischen Arbeitsmethoden sei hingewiesen, die ausführlich und sehr klar behandelt werden. In dem ersten Kapitel des Buches sind ferner die theoretischen Grundlagen der elektroanalytischen Verfahren dargelegt, dann folgen die Methoden der pH-Messung sowie die potentiometrischen und konduktometrischen Titrationsverfahren. Insgesamt liegt damit ein Werk vor, das jedem, der mit elektroanalytischen Arbeiten zu tun hat, viel Hilfe und Anregung bieten wird.

J.-A. GAUTIER: *Mises au point de Chimie Analytique pure et appliquée et d'Analyse Bromatologique*. Mit einem Vorwort von R. FABRE. Erste Serie. 172 Seiten mit 61 Abbildungen und 9 Tabellen. Verlag Masson & Co., Paris 1953. Preis 1400 fr.

Im Rahmen einer in Aussicht genommenen Veröffentlichungsreihe über neue Methoden auf dem Gebiet der reinen und angewandten analytischen Chemie, besonders der Analyse der Nahrungsmittel, liegt das erste Bändchen vor. Es enthält eine etwas willkürliche Sammlung von Vorträgen, die im Laufe des Jahres 1952 an französischen pharmazeutischen (medizinischen) Instituten gehalten wurden, und zwar: L. DOMANGE, *Die mineralischen Elemente in den Nahrungsmitteln* (Zahlenangaben über die Gehalte an den verschiedenen chemischen Elementen, geordnet nach Gruppen des periodischen Systems), J.-A. GAUTIER, *Die Bestimmung von Säuren und Basen in nicht wäßrigen Lösungen* (theoretische Grundlagen und kurze Angaben über praktische Anwendungen), P. JAULMES, *Die Bestimmung von Acetaldehyd und ihre Anwendung in der Analyse von Wein und Spirituosen* (Bestimmungsmethoden auf Grund der Reaktion mit schwefliger Säure, Bestimmungen in Wein und Spirituosen, Anwendungen auf die Bestimmung von Milchsäure, Äpfelsäure, Glycerin, SO₂ usw.), J. KIGER, *Interesse an der analytischen Kontrolle der Industrien der Produkte von Cerealien* (Analyse von Mehl, Backpulver; Vorkommen von Fetten und Zucker in der Fabrikation), E. LEROI, *Die Komplexe und ihre analytischen Anwendungen in der Pharmazie* (acidimetrische Methoden, Methoden mit Metallindikatoren, Anwendungen zur Kontrolle pharmazeutischer Produkte), R. VIVARIO, *Die Milch, die natürlichen Schwankungen ihrer Zusammensetzung und*

¹ Vgl. diese Z. 134, 432 (1951/52).

deren analytische Kontrolle (mittlere Zusammensetzung der normalen Milch, periodische Änderungen in der Zusammensetzung, Veränderungen der Milch, chemische Kontrolle, Deutung der Resultate). G. WOLFF, *Analytische Prüfung der fetten Nahrungsmittel* (Unterscheidung von unverändertem und raffiniertem Öl, Prüfung auf Verfälschungen von Schweineschmalz und Butter, Ranzidität, usw.).

L. GATTERMANN: *Die Praxis des organischen Chemikers*. 34., neubearbeitete und erweiterte Auflage von H. WIELAND. XVI, 411 Seiten mit 58 Abbildungen. Verlag von Walter de Gruyter & Co., Berlin 1952. Preis Ganzleinen DM 26.—.

Wenn der „GATTERMANN“ in den fast 60 Jahren seines Bestehens zahllosen Chemiestudierenden als zuverlässiger Führer und Ratgeber gedient hat und wenn H. WIELAND auch für die Bearbeitung der neuen Auflage verantwortlich zeichnet, kann man um den Absatz auch dieser neuen Auflage unbesorgt sein. Sie wird ihre Aufgabe ebenso vorzüglich erfüllen, wie es die vorangegangenen Auflagen getan haben¹. In die 34. Auflage sind einige neue Methoden (Papierchromatographie, Polymerisation) in Beispielen aufgenommen worden. Von größeren Änderungen ist die Einfügung eines von R. HUISGEN geschriebenen Abschnittes über die Elektronentheorie der organischen Verbindungen und die Mesomerie-Lehre hervorzuheben. Die Behandlung theoretischer Fragen im „GATTERMANN“ ist ungewöhnlich. Doch dürfte gerade dieser Abschnitt für viele Benutzer von Interesse sein.

LIN-Bezugsquellen für normgerechte Erzeugnisse. Herausgegeben vom Deutschen Normenausschuß. Bearbeitet von W. FORSTMANN. 64 Seiten. Beuth-Vertrieb GmbH, Berlin W 15 und Köln 1953. Preis brosch. DM 6.—.

Das vorliegende Verzeichnis ist eine Zusammenfassung in übersichtlicher Anordnung der seit 1950 herausgegebenen Blätter der Bezugsquellen. Das Heft ist in 2 Hauptteile, einen Sachteil und einen Firmenschlüssel mit 600 Firmenanschriften gegliedert. Für die Leser dieser Zeitschrift dürfte besonders der Abschnitt Laborgeräte von Interesse sein.

A. KURTENACKER.

Infrarotspektroskopie. *Über ihre Fortschritte und analytische Anwendung* berichtet N. SHEPPARD². Durch die Konstruktion von Doppel- und Mehrfach-Monochromatoren mit Prismen aus verschiedenen Materialien oder durch Verwendung von Diffraktions-Stufengittern kann das Dispersionsvermögen der Geräte verbessert werden. Die Anwendungsmöglichkeiten von Mehrfachspalt-Doppelstrahlenbündel- und schnellabtastenden Spektrometern bei Serienuntersuchungen werden erörtert. Ferner werden Angaben über die Eignung der verschiedenen gebräuchlichen Infrarot-Empfänger und -Strahlungsquellen gemacht. Auf die neuen Entwicklungen der Mikrospektroskopie wird hingewiesen und über Untersuchungen von organischen Stoffen bei hohen und tiefen Temperaturen wird berichtet.

H. POHL.

Bei der Analyse von Zweistoffgemischen, deren Komponenten im gleichen Infrarotbereich absorbieren, verwendet man die Differentialanalyse. Man bringt in den einen Lichtweg eines Doppelstrahl-Spektrophotometers die mit der Probe gefüllte Küvette, in den zweiten Lichtweg in einer möglichst übereinstimmenden Küvette eine Lösung ähnlicher bekannter Zusammensetzung. D. Z. ROBINSON³ hat sich theoretisch und experimentell mit diesem Verfahren beschäftigt. Er erörtert in seiner Arbeit den Einfluß der verschiedenen Größen wie unterschiedliche Schichtdicke der Küvetten, Absorption von Lösung und Lösungsmittel sowie Wahl von

¹ Vgl. u. a. diese Z. **105**, 299 (1936); **111**, 34 (1937/38); **123**, 364 (1942).

² *Analyst* (London) **77**, 732–741 (1952). Dept. Colloid Sci., Free School Lane, Cambridge (England).

³ *Analyt. Chemistry* **24**, 619–622 (1952). Baird Associates Inc., Cambridge, Mass.

Wellenlänge und Spaltbreite auf das Meßergebnis. Nach seinen Versuchen und Berechnungen bestehen optimale Verhältnisse, wenn 1. die Durchlässigkeit der Probeflösung bei der gewählten Wellenlänge 37% beträgt, 2. die Absorption des Lösungsmittels bei dieser Wellenlänge ihr Minimum erreicht und 3. die verwendeten Küvetten in beiden Lichtwegen in der Anordnung Lösung/Lösungsmittel bzw. Lösungsmittel/Lösungsmittel ausgemessen werden, damit sich Unterschiede der Schichtdicke beider Küvetten berücksichtigen lassen. Die Bedeutung der Spaltbreite erläutert Verf. am Beispiel der Überlagerung einer starken Bande der Probe durch eine schwache Bande des Lösungsmittels. Einen anschaulichen Beweis der Überlegenheit der Differentialanalyse liefern einfache und Differentialkurven von Benzol mit 0,025% bzw. 0,0125% Cyclohexan, welche mit einem Baird-Infrarotspektrophotometer aufgenommen wurden. Lediglich das letztgenannte Verfahren ermöglichte den Nachweis dieser geringen Zusätze zu reinstem Benzol.

J. D. SANDS und G. S. TURNER¹ beschreiben 2 neue Verfahren zur *Vorbereitung fester Proben für die Infrarotspektroanalyse*, die sie als „Lamination“ und „Imprägnation“ bezeichnen. Beide lassen sich auf viele niedrigschmelzende Substanzen, insbesondere auf die thermoplastischen Kunststoffe anwenden, und sind viel universeller brauchbar als die bisher übliche Arbeitstechnik.

Bei der „Lamination“ wird ein kleines Häutchen der Probe bei erhöhter Temperatur zwischen Glimmer oder Chlorsilberfolien verpreßt. Die Glimmerblättchen haben etwa 12 cm² Fläche und sind ungefähr 0,025 mm, in Fällen, in denen die Absorption des Glimmers stört, jedoch nur 0,0125 mm dick; die eigentliche Probe hat nach dem Verpressen eine Dicke von etwa 1,2 bis 1,8 mm. Bei Anwendung der Glimmerfolien kann die Absorption der Proben im Bereich von 3–8 μ , in dem wichtige Banden liegen, untersucht werden. Will man auch Messungen im Absorptionsgebiet des Glimmers durchführen, so ersetzt man die Glimmerfolien durch solche aus Chlorsilber.

Bei der „Imprägnation“ verpreßt man ein schmales Streifen der Probe mit einem Streifen von Polyäthylen und knetet aus dem Preßgut ein Kügelchen, das in der Presse zu einer Folie verformt wird. Polyäthylen ist für das Imprägnationsverfahren besonders gut geeignet, da es nur wenige Absorptionsbanden besitzt und Messungen zwischen 4 und 6 μ , 8 und 13 μ sowie über 14 μ — also im Bereich wichtiger Banden — erlaubt.

Als Anwendungsbeispiel behandeln die Verf. die *Bestimmung von Acrylnitril in Butadien-Acrylnitrilmischpolymerisaten*, für welche sie das Intensitätsverhältnis Nitrilbande 4,43 μ /C-H-Bande 3,37 μ heranziehen. Bei vorheriger Eichung mit Standardproben bekannten Acrylnitrilgehaltes und Berücksichtigung des Untergrundes durch Messungen bei 3,7; 4,3 und 4,6 μ weichen die Meßwerte nicht mehr als 1% vom Sollwert ab.

W. E. TOLBERG und H. M. BOYD² beschreiben eine als Zusatz zum Beckman-IR 2-Infrarotspektrophotometer entwickelte *Einrichtung zur automatischen Änderung der Spaltbreite* bei Drehung des Spektrometerprismas. Derartige Mechanismen haben die Aufgabe, die Energieverteilung im Spektrum der als Strahler verwendeten Nernststifte auszugleichen, d. h. dem Empfänger ein energiegeliches Spektrum vorzutauschen. Das von den Verf. beschriebene Gerät besteht aus einer auf den Schaft der Spaltröhre aufgesetzten Schnecke, welche mittels Seilzugs von einer größeren, mit der Wellenlängentröhre gekuppelten Schnecke, deren Durchmesser sich von Gang zu Gang ändert, angetrieben wird. Der Seilzug, welcher beide Schnecken verbindet, wird durch eine federnde Walze gestrafft. Beim Durchlaufen des

¹ Analyt. Chemistry **24**, 791–793 (1952). Polymer Corp., Ltd., Sarnia, Ont. (Canada).

² Analyt. Chemistry **24**, 1836–1839 (1952). General Mills Inc., Minneapolis, Minn.

Bereichs von $1.83\text{--}15\ \mu$ macht die Steuerschnecke 18.5, die Spalttrommel hingegen nur 8.05 Umdrehungen. Als weitere Verbesserung sind elektrische Endabschalter des Prismenantriebes bei $2.8\ \mu$ und $15\ \mu$ vorgesehen. Anschließend an die für das normale Beckman-Spektrophotometer mit Steinsalzprisma entwickelte Einrichtung wird ein analoger für Lithiumfluoridoptik vorgesehener Spaltantrieb beschrieben. Die Wirksamkeit beider Zusatzeinrichtungen wird durch einige Registrier-spektrogramme belegt.

W. SCHÜHKNECHT.

Die Infrarotspektren von 159 anorganischen Substanzen (Salzen mit komplexen Anionen) geben F. A. MILLER und (H. H. WILKINS¹ sowohl graphisch als auch in Tabellen an. Zur Untersuchung gelangten: *Metaborate, Tetraborate, Perborate, Carbonate, Hydrogencarbonate, Cyanide, Cyanate, Rhodanide, Metasilicate, Silicofluoride, Nitrite, Nitrate, Phosphate, Metaarsenite, Arsenate, Sulfite, Sulfate, Hydrogensulfate, Thiosulfate, Metabisulfite, Persulfate, Selenite, Selenate, Chlorate, Perchlorate, Bromate, Iodate, Periodate, Metavanadate, Chromate, Dichromate, Molybdate, Wolframate, Permanganate, Ferrocyanide, Ferricyanide, Kobalt (III)-nitrite, Hexanitratocerate, NH_4Cl , $\text{BaCl}_2 \cdot 2\ \text{H}_2\text{O}$, As_2O_3 , Sb_2O_3 , Sb_2O_5 . — Die Verf. schlagen mit tabellarisch erfaßten, charakteristischen Frequenzen von 33 komplexen Ionen eine Anwendung dieser Methode in der qualitativen Analyse vor. Allerdings empfehlen sie eine Kombination mit Röntgen-Pulverdiagrammen und Spektralanalysen. Eine quantitative Auswertung der Diagramme zur Ausführung von quantitativen Analysen ist vorerst wegen der Verwendung von Substanzpulvern nicht möglich. — Der untersuchte Frequenzbereich erstreckt sich wie üblich von $2\text{--}16\ \mu \pm 0.03\ \mu$.*

K. BRODERSEN.

Infrarotspektren von Verbindungen mit hohem Stickstoffgehalt nahmen E. LIEBER, D. R. LEVERING und LORNA J. PATTERSON² im Wellenbereich $2\text{--}15\ \mu$ auf. Untersucht wurden 38 verschiedene Guanidinderivate. Es ergaben sich Regelmäßigkeiten in den Spektren, welche bestimmten Atomgruppierungen zugerechnet werden konnten. Dies gilt z. B. für die Azidgruppe, die Stickstoff-Stickstoffdoppelbindung, die Nitrosamino-Gruppe, die Kohlenstoff-Stickstoffdoppelbindung und den Tetrazolring, die alle durch bestimmte Maxima in der Absorptionskurve gekennzeichnet sind. Die Ergebnisse können zur Strukturaufklärung neuer Verbindungen mit hohem Stickstoffgehalt dienen.

H. KURTENACKER.

Einen einfachen Infrarot-Gasanalysator zur Bestimmung kleiner Kohlendioxyd-Konzentrationen beschreiben J. M. WATKINS und C. L. GEMMILL³. Als Strahlungsquelle dient ein kugelförmiger, auf 1100°C erhitzter, mit Wasser gekühlter Strahler, an den ein 3 m langes Rohr angeschlossen ist. Am entgegengesetzten Ende des Rohres befindet sich ein Thermoelement, auf dem das Bild der Strahlungsquelle mit Hilfe eines versilberten Konkavspiegels gesammelt wird. Der erzeugte Thermostrom wird verstärkt und kann dann an einem Galvanometer abgelesen oder auch automatisch registriert werden. Das Rohr wird zunächst evakuiert und das Galvanometer auf „Null“ eingestellt. Dann läßt man das zu untersuchende Gas in das Rohr einströmen und mißt die Abnahme des Thermostromes infolge der Ultrarotabsorption des Gases. Im Konzentrationsbereich von $0.01\text{--}0.07\%$ CO_2 in der Luft ergibt sich die definierte Beziehung zwischen der CO_2 -Konzentration und der Anzahl Milliampères. Der Apparat kann auch zur Konzentrationsbestimmung anderer Gase dienen, die im nahen Infrarot absorbieren, vorausgesetzt, daß das zu bestimmende Gas der einzige infrarotabsorbierende Bestandteil des Gemenges ist.

IRMGARD SCHWEITZER.

¹ Analyt. Chemistry **24**, 1253—1294 (1952). Mellon Inst., Pittsburgh, Pa. (USA).

² Analyt. Chemistry **23**, 1594—1604 (1951). Illinois Inst. Technol., Chicago, Ill.

³ Analyt. Chemistry **24**, 591 (1952). Univ. Virginia Medical School, Charlottesville, Va. (USA).

H. C. SHIRK und G. A. GREATHOUSE¹ bedienten sich der Infrarotspektrometrie zur Feststellung, ob *Acetobacter xylinum*-Kulturen bei Zugabe verschiedener Kohlenhydrate (Cellobiose, Glycerin, Mannit, Dextrose, Lävulose) zu ihrer Nährflüssigkeit *Bakteriencellulose* gleicher chemischer Zusammensetzung bilden. Die nach einiger Zeit entstandenen, 1–3 mm starken Membranen von *Bakteriencellulose* wurden gesammelt und nach entsprechender Reinigung mittels eines Perkin-Elmer-Spektrophotometers untersucht. Hierbei ergab sich, daß die Infrarotspektren der in Gegenwart verschiedener Kohlenhydrate gebildeten Häute von *Bakteriencellulose* im wesentlichen übereinstimmen, daß mithin in allen Fällen Verbindungen gleicher Molekularstruktur gebildet werden.

L. R. KNODEL und E. J. ELVIN² entwickeln eine auf der Infrarotabsorption beruhende Methode zur Bestimmung von Diphenyl in imprägniertem Karton, in den Umhüllungen sowie in den Schalen von Orangen. Sie extrahieren das Diphenyl, welches der wesentlichste Bestandteil des vielbenutzten Imprägniermittels Phenodor X ist, durch 1½stündige Extraktion mit doppelt destilliertem Tetrachlorkohlenstoff im SOXHLET-Apparat, engen den Extrakt zur Abscheidung vorhandenen elementaren Schwefels auf etwa 25 ml ein und untersuchen nach Auffüllen auf 50 ml in 0,1 mm Schichtdicke mit Hilfe eines Beckman-Modell IR2-Spektrophotometers mit Steinsalzoptik und Registriereinrichtung. Bei der Analyse wird zunächst die Spaltbreite des Spektrometers so eingestellt, daß das Meßgerät bei 13,9 μ Vollauschlag — entsprechend 100% Durchlässigkeit — zeigt. Hierauf wird die Küvette mit dem Extrakt in den Strahlengang gebracht und der Bereich von 13,9–14,6 μ , in dem die stärkste Diphenylbande (14,34 μ) liegt, registriert. Ausgewertet wird auf Grund der Durchlässigkeit bei 14,34 μ und mit Hilfe einer mit Standardlösungen bestimmten Eichkurve. — Nach Angaben der Verf. beeinflussen die sonstigen Bestandteile von Phenodor X wie Petroleumwachs, ätherische Öle und aromatische Verbindungen die Bestimmung nicht. Wie aus dem umfangreichen Belegmaterial hervorgeht, beträgt der mittlere Fehler der Ergebnisse etwa 2%.

Die Infrarotabsorptionsspektren von Porphyrinen (Bilirubin, Coproporphyrin I und Coproporphyrin III) nahmen CH. W. CRAVEN, K. R. REISSMANN und H. J. CHINN³ auf in der Hoffnung, auf diesem Wege die Änderungen der Porphyrinausscheidung messend verfolgen zu können, die während der Anpassung an Höhenveränderungen bei Flügen beobachtet wurden. Die Spektren aller Proben außer Deuteroporphyrin zeigten Banden bei 3,35–3,45, 3,45–3,6, 5,7–5,8, 6,8, 8,5 μ . Für Bilirubin sind 2 Absorptionsbanden bei 7,9 und 10,7 μ charakteristisch, wohingegen Coproporphyrin I und III nicht unterscheidbar sind. Zu den Untersuchungen diente ein Baird-Doppelstrahlspektrometer; gemessen wurden Tetrachlorkohlenstofflösungen bei 0,1 mm Schichtdicke. Beim Coproporphyrin III lag der unter Benutzung der 5,7 μ -Bande erfaßbare Konzentrationsbereich bei 7–40 $\mu\text{g/ml}$. In diesem Bereich besteht lineare Abhängigkeit zwischen Konzentration und Logarithmus der Durchlässigkeit.

Zum spezifischen Nachweis von Toxaphen, einem in der Landwirtschaft als Schädlingsbekämpfungsmittel verwendeten chlorierten Kampher mit 67–69% Chlorgehalt, eignet sich nach W. C. KENYON⁴ das Infrarotabsorptionsspektrum.

¹ Analyt. Chemistry **24**, 1774–1775 (1952). National Res. Council, Washington.

² Analyt. Chemistry **24**, 1824–1826 (1952). Citrus Exper. Station, Lake Alfred, Fla. (USA).

³ Analyt. Chemistry **24**, 1214–1215 (1952). USAF School of Aviation Med., Randolph Field, Tex. (USA).

⁴ Analyt. Chemistry **24**, 1197–1198 (1952). Hercules Powder Co, Wilmington, Del. (USA).

Die Infrarotabsorptionskurve eines Handelsprodukts von Toxaphen zeigt Absorptionsbanden bei $7,67 \mu$; $8,17 \mu$; $10,54 \mu$; $10,92 \mu$; $11,11 \mu$; $11,23 \mu$; $11,52 \mu$; $12,94 \mu$. Die Kurve, welche in der Arbeit wiedergegeben wird, wurde durch Messung einer Lösung von 245 mg Toxaphen/ml bei 0,095 mm Schichtdicke ermittelt und unter Berücksichtigung der Absorption des als Lösungsmittel verwendeten Schwefelkohlenstoffs korrigiert. Sie unterscheidet sich nur unwesentlich von den Kurven, die bei Untersuchung von gereinigten Toxaphenpräparaten erhalten wurden. Im Fett eines mit toxaphenbehandeltem Alfalfa gefütterten Stieres konnte auf diesem Wege Toxaphen nachgewiesen werden.

W. SCHUHNECHT.

Über die Anwendung der Infrarot-, Ultraviolett- und Raman-spektroskopie bei der Analyse von komplexen organischen Stoffen berichtet O. D. SHREVE¹. Es werden an praktischen Beispielen bei der Untersuchung von Baumwoll-, Holz-, Sojabohnen-Öl und anderen Ölen, die für die Alkydharzfabrikation gebraucht werden, die Leistungsfähigkeit, die Grenzen sowie die Ergänzungsmöglichkeiten der einzelnen Methoden gezeigt. Ferner läßt sich eine genaue und schnelle Identifizierung z. B. von verschiedenen Phenolharzen mittels der Infrarotspektroskopie durchführen. Durch Aufnahmen von Ultraviolett-spektren kann man sehr leicht Sojabohnenöl von alkalibehandelter Sojabohnenöl sowie von alkalibehandelter Linolsäure und Linolensäure unterscheiden. Zur Ergänzung mit chemischen Verfahren lassen sich die genannten Untersuchungsmethoden erfolgreich für die Aufklärung schlecht definierter Konstitutionen von organischen Verbindungen anwenden.

H. POHL.

Polarographie. A. W. BUSCH und C. N. SAWYER² haben die Sauerstoffanalyse auch zur Bestimmung des biochemischen Sauerstoffverbrauchs in Abwässern herangezogen und auf diese Weise ein für Serienanalysen noch schnelleres Verfahren gewonnen, als die übliche WINKLER-Methode darstellt, mit der die Ergebnisse verglichen werden. Da die Löslichkeit des Sauerstoffs durch hohen Leitsalzzusatz geändert wird, da aber auch die biochemische Reaktion davon abhängig sein kann, wird auf einen Leitsalzzusatz verzichtet. Ebensowenig werden Maximumuntersdrücker zugesetzt. Zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts dient die Höhe der zweiten Sauerstoffstufe, deren Lage zwar nach M. C. RAND und H. HEUKELEKIAN³ vom Sauerstoffgehalt abhängt, die aber, bei $-1,6$ V gegen die gesättigte Kalomelektrode gemessen, bis zu 9 mg O_2/l verwendbar ist⁴. Der Grundstrom ist belanglos, wenn mit Eichkurven verglichen wird. Die Stufenhöhe ist temperaturabhängig und wächst im Mittel um 1,25% je Grad bei $20^\circ C$. Im übrigen folgt die Stufenhöhe der Konzentration linear nach der Beziehung:

$$C = K_{20} [1 - 0,0125 (\vartheta - 20)] \cdot (D - D_0),$$

wenn C die Sauerstoffkonzentration in mg/l, ϑ die Versuchstemperatur in Grad Celsius bedeuten und D dem gemessenen Diffusionsstrom bei $-1,6$ V und D_0 dem Grundstrom an gleicher Stelle entsprechen. K ist eine von der Capillare und vom Maß für D abhängige Konstante. Die polarographischen Analysenergebnisse (2—3 sec je Tropfen, 92 cm Hg-Säule) stehen in engster Übereinstimmung mit der WINKLER-Methode, gleichgültig ob Stadt- oder Industrieabwasser untersucht

¹ Analyt. Chemistry **24**, 1692—1699 (1952). E. I. du Pont de Nemours & Co, Inc., Philadelphia, Pa. (USA).

² Analyt. Chemistry **24**, 1887—1891 (1952) Massachusetts Inst. Technol., Cambridge, Mass. (USA).

³ Sewage ind. Wastes **23**, 1141 (1951).

⁴ Bei $-1,8$ V kann die Stufenhöhe bei 10 bis etwa 20 mg/l vorteilhaft verwendet werden.

werden. Lediglich Sulfitabwässer zeigen größere Unterschiede zwischen beiden Methoden. Für Industrieabwässer soll die Polarographie sogar neben der Zeitersparnis von 50% die zuverlässigeren Befunde liefern.

K. CRUSE.

Eine indirekte polarographische Bestimmungsmethode von Kalium gründen D. MONNIER und Z. BESSO¹ auf die Fällung als Kaliumdipikrylaminat. Eine Dipikrylaminlösung wird vor und nach dem Zusatz der Kaliumsalzlösung polarographiert. Der Unterschied in der Stufenhöhe, der der Menge des mit dem Kalium ausgefällten Dipikrylamins entspricht, gestattet die Kaliumkonzentration zu ermitteln. Das Halbstufenpotential des Dipikrylamins liegt bei etwa $E_{1/2} \sim 0,45$ V und die Höhe der Stufe, die sich genau ausmessen läßt, ist der Konzentration proportional. Wegen der verhältnismäßig großen Löslichkeit des Kaliumdipikrylaminats ($1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l bei 25° C) und des hohen Temperaturkoeffizienten dieser Löslichkeit muß das Reagens von vornherein mit dem Kaliumsalz bei der gewählten Temperatur (z. B. 20° C) gesättigt werden. Man kann 0,5–2 mg K mit einer durchschnittlichen Genauigkeit von 3% bestimmen. — *Reagens*. Man löst 0,4392 g Dipikrylamin und 0,53 g Na_2CO_3 in bidestilliertem Wasser, füllt auf 100 ml auf und schüttelt diese Lösung mit etwa 0,5 g Kaliumdipikrylaminat bei der gewählten Temperatur. — *Bestimmung*. Man verdampft die zu untersuchende Probe, die 0,3–2 mg K enthalten soll, zur Trockne, fügt 5 ml der filtrierten Reagenslösung zum Rückstand und läßt 12 Std bei konstanter Temperatur stehen. 2,5 ml der filtrierten Lösung werden in einem 25 ml-Meßkolben mit 5 ml Pufferlösung (4,75 ml 0,2 m Borat – 0,25 ml 0,1 n Salzsäure) versetzt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Von dieser Lösung bringt man 10–15 ml in die polarographische Zelle, leitet 5–10 min H_2 oder N_2 durch und polarographiert wie üblich (1 Tropfen Hg in 4–5 sec). Die Auswertung erfolgt entweder an Hand einer Eichkurve oder, wenn der ungefähre Gehalt bekannt ist, durch Vergleich mit zwei Kaliumlösungen von etwas höherem und etwas niedrigerem Gehalt.

W. GOTTWALD.

Die Verdrängungsreaktionen zwischen Calcium-Ionen und Metallkomplexonaten untersuchen R. PŘIBIL und EVA VICENOVÁ² in bezug auf ihre Verwendbarkeit zu polarographischen Metalltrennungen. Die Reaktionen entsprechen dem Schema: $\text{Me-Komplexonat} + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ca-Komplexonat} + \text{Me}^{2+}$. Von den untersuchten Metall-Ionen Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} werden in 4–5 n Ammoniaklösung Zn^{2+} , Co^{2+} und Cu^{2+} aus ihren Komplexonverbindungen verdrängt, während Ni^{2+} bei nicht zu hoher Konzentration quantitativ in Komplexonatbindung verbleibt. In einem Gemisch von Zink, Kobalt und Kupfer einerseits und Nickel andererseits können daher nach Zugabe von Komplexonlösung und der äquimolekularen Menge Calciumlösung im ammoniakalischen Medium die ersten Metalle polarographisch erfaßt werden, ohne daß Nickel störend wirkt. — *Bestimmung von Zink neben Nickel*: Man versetzt die zu prüfende Lösung mit der hinreichenden Menge Komplexon III-Lösung und hierauf mit dem gleichen Volumen einer äquimolekularen Calciumnitratlösung. Nachdem man auf eine Ammoniakkonzentration von 4–5 n gebracht hat, versetzt man mit Gelatinelösung zur Unterdrückung der Maxima, belüftet mit Stickstoff und polarographiert. — Beim Verhältnis $\text{Ni}:\text{Zn} = 10:1$ wird Nickel kaum aus dem Komplexonat freigesetzt, aber auch bei einem Verhältnis 100:1 kann man Zink noch verlässlich neben der allerdings schon recht hohen Nickelstufe bestimmen. — Die Bestimmung von Kobalt oder Kupfer neben Nickel kann auf die gleiche Art durchgeführt werden.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) 7, 380–384 (1952). Univ. Genf.

² Chem. Listy 46, 532–534 (1952) (Tschechisch). Inst. f. anal. Chem., Univ. Prag.

R. PŘIBIL und EVA VICENOVÁ¹ beschreiben in Zusammenhang mit den vorstehenden Untersuchungen *polarographische und polarimetrische Bestimmungsmethoden von Calcium*. 1. Die *polarographische Calciumbestimmung* beruht auf der oben angeführten Tatsache, daß Calcium in ammoniakalischer Lösung genau die äquivalente Menge Zink aus seinem Komplexonat verdrängt. Die polarographisch leicht festzustellende Zinkmenge ist also ein Maß für das Calcium, das direkt polarographisch schwer zu erfassen ist. *Ausführung*: Man mischt 2–5 ml 0,1 n Zinkkomplexonatlösung mit 1 ml der Probe und bringt mit Ammoniaklösung auf die Konzentration von 4 m NH_3 . Nach Zugabe von 5–7 Tropfen 0,5%iger Gelatinelösung und Durchleiten von Stickstoff wird polarographiert. Der Unterschied zwischen den Zinkstufen in Probe und Blindversuch ergibt die gesuchte Calciummenge. — *Zur Ca-Bestimmung in pharmazeutischen Calciumpräparaten* (Calcium lacticum, gluconicum usw.) verdünnt man 1–4 ml der Injektionslösung mit Wasser auf 100 ml, pipettiert 1 ml dieser Lösung in 10 ml einer 0,002 n Zn-Komplexonatlösung in 4 n–6 n Ammoniak und verfährt weiter wie oben. — *Calciumbestimmung neben Barium*. Man versetzt 10 ml der Probe, deren Ca-Konzentration etwa 0,05 n sein soll, mit 5 ml 0,01 m Zn-Komplexonatlösung und macht schwach ammoniakalisch. Nach Verdünnung auf 40 ml fällt man im Sieden tropfenweise mit 0,2 n Ammoniumsulfatlösung, läßt erkalten, filtriert und wäscht mit heißem Wasser. Das Filtrat wird in einem 100 ml-Meßkolben aufgefangen, mit Ammoniak auf eine Endkonzentration von 4–5 n NH_3 gebracht und mit wenigen ml Wasser zur Marke aufgefüllt. Nach Durchmischung wird polarographiert. 0,4 mg Ca können so neben etwa 140 mg Ba in 100 ml Lösung bestimmt werden. — *Die Calciumbestimmung neben Strontium* kann wegen der größeren Löslichkeit des Strontiumsulfats und der größeren Beständigkeit des Strontiumkomplexonats nicht durchgeführt werden. — 2. *Polarimetrische Bestimmung des Calciums*: In stark ammoniakalischer Lösung sinkt die Festigkeit der Komplexe mit Komplexon III in der Reihe $\text{CaY}^{2-} > \text{ZnY}^{2-} > \text{MgY}^{2-}$. (Mit Y^{4-} ist das Anion der Äthylendiamintetraessigsäure bezeichnet.) Läßt man also zu einer Ca-Zn-Lösung eine titrierte Komplexon(III)-Lösung zufließen, so wird das Titrationsende durch plötzliche Abnahme der Zink-Ionenkonzentration scharf angezeigt. Die Bestimmung ist auch neben kleinen Mengen Magnesium möglich. Bei höherer Magnesiumkonzentration ist aber der Knick in der Titrationskurve weniger auffallend, da Mg zum Teil auch in den Komplex eintritt. Bei 5fachem Mg-Überschuß ist das Titrationsende nur noch schwer zu erkennen. *Arbeitsvorschrift*: Die Lösung der Probe wird mit Ammoniak auf eine Konzentration von 4–5 n NH_3 im Endvolumen gebracht. Man fügt dann soviel 0,01 n $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung zu, daß ihre Endkonzentration 0,001 n–0,002 n beträgt, außerdem setzt man einige Tropfen 0,5%ige Gelatinelösung zu. Je nach Konzentration der Calciumlösung wird mit 0,1 m oder 0,01 m Komplexon III-Lösung bei angelegter Spannung von – 1,5 V titriert. Nach jedem Zusatz der Meßflüssigkeit wird 1–2 min lang Stickstoff durch die Lösung geleitet.

Die Verdrängungsreaktion: $\text{Zn-Komplexonat} + \text{Ca}^{++} \rightarrow \text{Ca-Komplexonat} + \text{Zn}^{++}$ kann nach R. PŘIBIL und Z. ROUBAL² auch zur *polarographischen Bestimmung von Calcium in biologischem Material* dienen. Der störende Einfluß von Magnesium wird durch Ausfällung als Magnesiumammoniumphosphat beseitigt, wobei ein Überschuß von Phosphat in der Lösung unter den Versuchsbedingungen nicht stört. Auch merkbare Adsorption von Zink- und Calcium-Ionen an dem Magnesiumniederschlag wird in den verwendeten Konzentrationen nicht beobachtet.

¹ Chem. Listy 46, 535–539 (1952) [Tschechisch]. Inst. anal. Chem., Univ. Prag.

² Chem. Listy 47, 189–194 (1953) [Tschechisch]. Forschungsinst. f. Pharmazie u. Biochemie, Prag.

Störungen treten erst beim Verhältnis Ca:Mg 1:5 auf, das aber in biologischem Material nie vorkommt. Dieses enthält höchstens 1 Teil Magnesium auf 1 Teil Calcium. Die Methode ist schnell und einfach durchführbar, in der Mikroausführung eignet sie sich besonders zur Ca-Bestimmung im Blut der Säuglinge und Kinder, da nur eine minimale Blutmenge benötigt wird. *Reagens.* Zur Herstellung einer $6,6 \cdot 10^{-3}$ n Zinkkomplexonatlösung in 8 n Ammoniak, die außerdem freie Zink-Ionen enthält, löst man 2,4800 g Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon III) und 1,9170 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in wenig Wasser und versetzt mit so viel konz. Ammoniaklösung, daß die auf 1 l verdünnte Endlösung mindestens 8 n ammoniakalisch ist. — *Bestimmung im Urin.* 1–2 ml Urin werden in einem 50 ml-Meßkolben mit 25 ml der Zinkkomplexonatlösung gemischt. Nach Zusatz von 2 ml gesättigter Ammoniumdihydrogenphosphatlösung wird mit redest. Wasser zur Marke aufgefüllt und unter zeitweiligem Umschütteln 1 Std stehen gelassen. In einem aliquoten Teil wird ohne Rücksicht auf den Niederschlag unter Zugabe von 2 Tropfen 0,5% iger Gelatinelösung und von Spuren Caprylalkohol zur Verhinderung des Schäumens beim Durchleiten von Stickstoff polarographiert. Ein Blindversuch zur Bestimmung der freien Zink-Ionen ist durchzuführen. — *Bestimmung im Blutserum.* Man versetzt 1 ml Blutserum mit 5 ml Zinkkomplexonatlösung und 0,5 ml gesättigter Ammoniumdihydrogenphosphatlösung, 2 Tropfen 0,5% iger Gelatinelösung, verdünnt mit redest. Wasser auf 10 ml und schüttelt gut durch. Nach 1 Std polarographiert man unter Zusatz von Spuren Caprylalkohol. Für die *Mikrobestimmung im Blutserum* genügen 0,05–0,2 ml Blutserum, die man mit 1 ml der gesättigten Ammoniumdihydrogenphosphatlösung mischt. Nach Zugabe von 1 Tropfen 0,5% iger Gelatinelösung und von Spuren Caprylalkohol wartet man 1 Std und polarographiert. Als Vergleichselektrode dient die gesätt. Kalomelektrode, für die Mikrobestimmung wird die Mikroapparatur mit Quecksilberboden angewendet.

H. KURTENACKER.

M. S. BYCHOVSKAJA und M. J. POLETAEV untersuchten die Anwendbarkeit der polarographischen Methode zur *Bestimmung geringer Mengen Blei, Zink, Kupfer und Cadmium* bei sanitärhygienischen Untersuchungen. Bei der *Bestimmung von Blei* können als Grundlektrolyten 5% ige Salpetersäure, 30% ige Ammoniumacetatlösung und 1% ige Natriumacetatlösung in 1% iger Essigsäure verwendet werden. Zink und Kupfer stören die Bestimmung nicht. Bei einem Bleigehalt von 2 mg/Liter Lösung und höher ist die Wellenhöhe proportional der Bleikonzentration in der Lösung. Das Halbwellenpotential von Blei bezogen auf die Normal-Kalomелеlektrode beträgt in salpetersaurer Lösung 0,47 V, in 30% iger Ammoniumacetatlösung (pH 6,6–7) 0,58 V, in der 1% igen Lösung von Natriumacetat in 1% iger Essigsäure 0,41 V. Die getrennte Bestimmung von Blei, Zink, und Kupfer erfolgt am besten in 30% iger Ammoniumacetatlösung, in der die Bleistufen besonders deutlich ausgeprägt sind. — *Zur Bestimmung von Zink, Kupfer und Cadmium in der Luft* wird der feste Sorbent mit 20% iger Salzsäure ausgezogen, die Lösung filtriert, mit konzentriertem Ammoniak neutralisiert und mit 1 ml Ammoniaklösung in Überschuß versetzt. Nach Zugabe von Sulfid zum Binden von Sauerstoff in der Lösung und einiger Tropfen 1% iger Agar-Agarlösung zur Unterdrückung der Maxima wird die Lösung polarographiert. Das Halbwellenpotential beträgt in dieser Lösung für Cadmium 0,6 V, für Zink 1,2 V. Es können noch 1 mg/Liter Cadmium und 2 mg/Liter Zink bestimmt werden. Bei geringeren Konzentrationen ist die Abhängigkeit zwischen der Konzentration und dem Diffusionsstrom gestört. — *Zur Extraktion von Bleiverbindungen aus Lederüberzügen und Spezial-*

¹ Gig. i San. (Hyg. u. Sanitätswes.) 1952, H. 12, 47–50 [Russisch]. Inst. Arbeits-
hyg. u. Berufserkrank., UdSSR.

kleidungen wird 5%ige Essigsäure verwendet. Im Blut wird Blei nur nach Zersetzung des organischen Substrates bestimmt, wobei als Untergrund bei der Polarographie 30%ige Ammoniumacetatlösung verwendet wird. A. TROFIMOW.

Zur polarographischen Bestimmung von Titan in Stahl und in Nickellegierungen verfahren R. P. GRAHAM, A. HITCHEN und J. A. MAXWELL¹ in folgender Weise: 1–2,5 g Stahl werden in 12 m Salzsäure und 16 m Salpetersäure im Gemisch 1:1² unter leichtem Erwärmen gelöst. Dann wird vorsichtig mit 25 ml 5,0 m Schwefelsäure bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen abgedampft und die Lösung mit 20 ml Wasser verdünnt, samt etwa gebildetem Rückstand in ein Elektrolysiergefäß übergeführt, dessen Quecksilberbodenkathode mittels Quecksilber-Niveaugefäß verschieden genähert werden kann. Das Volumen der Lösung soll hierbei auf 75 ml ergänzt werden. Bei 4–6 V wird dann mit einer Stromdichte von 0,20 bis 0,27 Amp cm² elektrolysiert bis die Tüpfelprobe auf Eisen (mit Rhodankalium) negativ ist (nicht länger als 1 Std Elektrolyse). Die Lösung wird abfiltriert, auf 50 ml eingengt und mit 15 m Ammoniaklösung alkalisch gemacht (Lackmus). Nach Zugabe von 25 ml 2 m Schwefelsäure und 15 g wasserfreier Weinsäure wird auf 100 ml aufgefüllt und kräftig durchgemischt. (Enthält die Probe mehr als 0,5% Ti, so muß vor der Zugabe von Ammoniak auf 100 ml verdünnt und nur ein etwa 0,05 mg Ti je ml enthaltender Teil der Lösung weiter verwendet werden.) Diese Lösung wird dann zwischen 0 und –0,80 V an der Quecksilbertropfkathode ($m = 1,357 \text{ mg Hg sec}^{-1} t = 5,07 \text{ sec}$, $m^{2/3} t^{1/3} = 1,606$ bei –0,3 V in einer Lösung, die 1 Mol Weinsäure, 0,5 Mol Schwefelsäure und 1,2 Mol Ammoniumsulfat je Liter enthält, bei 25° C gegen die gesätt. Kalomelektrode) polarographiert. Die der Konzentration linear proportionale Stufenhöhe bei $E_{1/2} = -0,3 \text{ V}$ wird durch Vergleich mit Eichaufnahmen an TiO_2 in 1,2 m Ammoniumsulfatlösung, die 0,5 Mol Schwefelsäure und 1 Mol Weinsäure im Liter enthält, quantitativ ausgewertet. Geringe, durch das Abdampfen bedingte Schwankungen des Ammoniumsulfatgehaltes der Probelösungen verursachen Fehler von etwa 1,5%; der Gesamtfehler liegt, wie bei der Bestimmung von Ti in Gesteinen und Mineralien³ und in Aluminiumlegierungen⁴ bei 3–4%. Mit dieser Genauigkeit wird gut reproduzierbar Ti bei Anwesenheit von 1–99% Fe, von 0,1–70% Ni, von 0,1–20% Cr, von 0,02–30% Cu, von 0,2–2% Mg und von 0,03–1% Al erfaßt. K. CRUSE.

Eine polarographische Bestimmungsmethode von Sulfat bzw. Barium unter Anwendung von Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon II) schlagen A. TOCKSTEIN und L. ŠERÁK⁵ vor. Verwendet wird die Erscheinung, daß in ammoniakalischer Lösung bei den Komplexonaten ein Austausch des Metallatoms möglich ist⁶. So wird z. B. unter den Versuchsbedingungen Silber aus seinem innerkomplexen Salz mit Äthylendiamintetraessigsäure quantitativ durch Barium verdrängt, auch wenn dieses als Bariumsulfat vorliegt. Setzt man also Silberkomplexonat mit Bariumsulfat um, so ist die gefundene Menge Silber außerhalb des Komplexes ein Maß für Barium oder Sulfat im untersuchten Niederschlag. Polarographisch läßt sich das

¹ Canad. J. Chem. **30**, 661–667 (1952). McMaster Univ., Hamilton, Ont. (Canada).

² Bei Nickellegierungen wird zweckmäßiger ein Gemisch 3:2 verwendet.

³ R. P. GRAHAM und J. A. MAXWELL: *Analyt. Chemistry* **23**, 1123 (1951); vgl. diese Z. **136**, 132 (1952).

⁴ R. P. GRAHAM und A. HITCHEN: *Analyst* (London) **77**, 533 (1952); vgl. diese Z. **139**, 205 (1953).

⁵ Chem. Listy **46**, 539–542 (1952) [Tschechisch]. Zentrales polarographisches Institut, Prag.

⁶ Vgl. diese Z. **141**, 124, 125 (1954).

nicht komplex gebundene Silber neben seiner Komplexverbindung gut feststellen. Gelatine und Fuchsin werden gemeinsam in bestimmter Konzentration als Unterdrücker der Maxima angewendet. Für die Genauigkeit der Methode ist die Ammoniakkonzentration von Bedeutung. — *Sulfatbestimmung*. In der zu untersuchenden Lösung, enthaltend 0–7 mg Sulfat in 10 ml Flüssigkeit, wird unter Zusatz einiger Tropfen Aceton Bariumsulfat wie üblich gefällt. Man zentrifugiert 3–5 min lang, gießt die Lösung ab und wäscht den Niederschlag durch Aufschlammern und Zentrifugieren 2–3 mal mit heißem Wasser. Der so gereinigte Niederschlag wird in 10 ml einer 0,01 n Silberkomplexonatlösung in 1 n Ammoniak gelöst, die 3–5% freie Silber-Ionen enthält. Die Auflösung erfolgt auch bei normaler Temperatur rasch. Nach dem Lösen wird in einen 50 ml-Meßkolben übergeführt und nach Versetzen mit 10 ml n Ammoniak, 2,5 ml 10^{-3} m Fuchsinlösung und 1 ml 0,5% iger Gelatine-lösung mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Die polarographische Bestimmung wird in aliquoten Teilen nach Belüften mit Stickstoff durchgeführt. Die Analysenwerte stimmen mit den gravimetrisch erhaltenen Zahlen befriedigend überein.

Mangan und Eisen kann man polarographisch nach J. V. A. NOVÁK, J. KÚTA und J. ŘÍHA¹ in alkalischer Triäthanolaminlösung bestimmen². Das Halbstufenpotential von Eisen liegt bei –1,00 V (gegen die gesätt. Kalomelektrode), von Mangan bei –0,49 V. Beim Durchgang durch die Nulllinie des Galvanometers entspricht der darüberliegende Teil der Stufe der Reduktion der dreiwertigen zur zweiwertigen Form der Metalle, der untere Teil der Oxydation von der zweiwertigen zur dreiwertigen. Je nach Lage der Dinge kann man beide Arten verwenden. Durch Schütteln der alkalischen Lösung mit Luft erhält man die dreiwertigen Formen der Metalle, durch Reduktion mit Hydrazinsulfat die zweiwertigen. Größere Mengen von die Bestimmung störenden edleren Metallen besonders von Kupfer und Blei werden mit mangan- und eisenfreiem Zinkstaub abgeschieden und abfiltriert. Die Metalle können dann im Niederschlag bestimmt werden. — 1. *Bestimmung von Eisen und Mangan in Abwesenheit von Edelmetallen*. a) *Bei Eisenüberschuß* mischt man 2 ml der 0,5–1 n salz- oder schwefelsauren Lösung mit 2 ml einer 0,5 m wäßrigen Triäthanolaminlösung, fügt 2 ml 5 n Natronlauge hinzu und schüttelt 15 sec kräftig zur Oxydation der Metalle. Man polarographiert nach 2 min langem Durchleiten von Stickstoff. Ein Parallelversuch mit einer Standardprobe ähnlicher Zusammensetzung ist durchzuführen. — b) *Bei Manganüberschuß* reduziert man die Probelösung (2 ml) mit 2 ml einer Lösung von 7,5 g reinem Triäthanolamin und 3,6 g Hydrazinsulfat in 100 ml Wasser und polarographiert. Schütteln mit Luft und Stickstoffdurchleiten fallen weg. — 2. *Bei Anwesenheit von Cu, Pb und anderen edleren Metallen* schüttelt man 5–10 ml der sauren Probelösung mit 0,05–0,1 g Zinkstaub, filtriert und verfäht mit 2 ml der Lösung wie unter 1. angegeben. — Die Methode hat sich bei der Untersuchung von Eisenerzen und Grubenwässern verschiedener Zusammensetzung, aber auch zur Reinheitskontrolle von Chemikalien bewährt. Vorzüge sind Spezifität der Bestimmung, rasche Durchführbarkeit ohne Trennung und der geringe Chemikalienverbrauch. H. KURTENACKER.

L. MEITES³ hat sein früher angegebenes Verfahren zur *polarographischen Bestimmung von Eisen in Nichteisenlegierungen*⁴ neuerdings verbessert, indem nicht

¹ Chem. Listy **47**, 649–651 (1953) [Tschechisch]; Polarograph. Inst. Akad. Wiss. CSR, Prag.

² Vgl. J. Mojžiš, Sborník I. mezinárodního polarogr. Sjezdu v Praze **1**, 638 (1951); vgl. diese Z. **140**, 359 (1953); vgl. auch M. GIBAUD, C. R. Acad. Sci. (Paris) **236**, 814 (1953); vgl. diese Z. **140**, 384 (1953).

³ Analyt. Chemistry **24**, 1374–1376 (1952). Yale Univ. New Haven, Conn. (USA).

⁴ Analyt. Chemistry **20**, 895 (1948).

mehr die anodische Polarisation der Tropfelektrode durch Eisen(II)-Ionen in 1 n Kaliumoxalatlösung gemessen wird, sondern indem das Eisen nunmehr als Citrat polarographiert wird. Kupfer muß zuvor entfernt werden. — 1–10 g Legierung werden mit 25 ml konz. Salzsäure und 10 ml konz. Salpetersäure in der Wärme gelöst, zur Trockne gedampft und 2mal mit 10 ml konz. Salzsäure abgeraucht. In 20 ml Wasser wird gelöst und mit 10–50 g amalgamiertem Zink (mindestens 10₀ig) das Kupfer zum Metall reduziert. In längstens 1 min ist die Reaktion beendet, etwa ausgefallene Hydroxyde werden mit einigen Tropfen Salzsäure wieder gelöst, dann wird dekantiert, durch ein Schnellfilter gegeben und das Zink mehrfach nachgewaschen. In allen Filtraten wird das Eisen mit tropfenweise zugefügter 0,2 m Kaliumpermanganatlösung oxydiert, bis die Rotfärbung mindestens 5 sec bestehen bleibt. Sie wird dann unverzüglich mit 2 ml gesättigter Oxalsäurelösung wieder beseitigt. Nun werden 5 g Citronensäure und 0,5 ml 0,1%ige Methylrotlösung zugefügt, schließlich noch konz. Ammoniaklösung bis zum Farbumschlag (pH etwa 5) und das Volumen mit Wasser zu 100 ml ergänzt. Eine Probe dieser Lösung wird mit völlig reinem Stickstoff belüftet und polarographiert. Der Diffusionsstrom bei –0,55 V gegen die gesättigte Kalomelektrode liefert unabhängig vom pH-Wert zwischen 3 und 6,7 (und um den Diffusionsstrom einer Blindprobe korrigiert) den Eisengehalt in Prozenten nach der Beziehung $\% \text{ Fe} = 0,450 i_d / W \cdot m^2/s \cdot t^{1/2}$, wenn W das Gewicht der Probe in g ist und der Eisengehalt der Lösung zwischen 10^{–6} und $2 \cdot 10^{-2}$ m liegt. Al, Sb, As, Cr, Co, Mg, Mn, Ni, Pb und Zn stören nicht. Bi und Ag werden bei der Reduktion zusammen mit Kupfer entfernt, Sn^{II} wird mit Permanganat mitoxydiert und stört dann ebenfalls nicht. Methylrot dient gleichzeitig als Maximumunterdrücker: es besitzt Gelatine gegenüber den Vorteil, daß auch Zusätze von über 0,005% den Diffusionsstrom nicht erniedrigen. Allerdings ist Methylrot selbst ebenfalls bei –0,55 V reduzierbar, so daß bei sehr geringen Eisengehalten kleinste Zusätze zu empfehlen sind.

B. G. ŠIMEK, F. MAJER und G. ŠEBOR¹ haben — parallel zu N. H. FURMAN und C. E. BRICKER² — folgendes Verfahren zur polarographischen Bestimmung von Phthalsäure in Benzoesäure erprobt: Die Probe wird mit Wasser gelöst, ein aliquoter Teil wird in Natriumacetat-Salzsäurepufferlösung von pH 1,1 gegeben und polarographiert. Der mittlere Fehler beträgt 0,04% bezogen auf die Einwaage, in künstlichen Mutterlaugen beider Säuren sogar nur 0,01%. Kleine Mengen Maleinsäure und α -Naphthochinon stören nicht.

Zur polarographischen Analyse von durch katalytische Oxydation von Naphthalin gewonnenem Phthalsäureanhydrid auf Maleinsäureanhydrid kann nach P. HERASYMENKO³ in saurer Lösung, zur Analyse auf α -Naphthochinon in alkalischer Lösung polarographiert werden. Der mittlere Fehler der Maleinsäureanhydridbestimmung betrug 0,03%, der der Phthalsäureanhydridbestimmung 0,06%, bezogen auf die Einwaage.

K. CRUSE.

Aureomycin kann nach Feststellungen von J. DOSKOČIL und M. VONDRÁČEK⁴ polarographisch nachgewiesen und bestimmt werden. Das Polarogramm einer Lösung von 50–100 μ g/ml in Phosphatpuffer (SØRENSEN) weist bei etwa pH 5,7 bis 6,0 zwei Stufen von nahezu gleicher Höhe auf. Man mißt die Summe der Höhen beider Stufen, die der Aureomycinmenge proportional ist. Der Puffer darf kein

¹ Sborník I. mezinárodního polarogr. Sjezdu v Praze 1, 697–698 (1951). Forschungsinst. f. Kohlen und Minerale, Prag.

² J. Amer. chem. Soc. 65, 660 (1942).

³ Z. Elektrochem., angew. physik. Chem. 34, 74 (1928).

⁴ Chem. Listy 46, 564–565 (1952) [Tschechisch]. Inst. antibiot. Forsch., Roztoky bei Prag.

Borat enthalten. Die zu polarographierende Lösung wird zunächst mit Stickstoff belüftet. Die näheren Bedingungen für die Durchführung der Polarographie sind $m = 2,17 \text{ mg/sec}$; $t = 3,53 \text{ sec}$; $m^{1/2} \cdot t^{1/2} = 20,7 \text{ mg}^{1/2} \cdot \text{sec}^{-1/2}$, Temperatur 20°C . Das Aureomycin „Lederle“, das zu den Versuchen verwendet wurde, zeigte nach dem Umkristallisieren aus schwach salzsaurem Wasser mit dem Ausgangspräparat völlig identische polarographische Kurven. Die Bestimmung von 50 bis $100 \mu\text{g}$ Aureomycin/ml kann auf 1% genau durchgeführt werden. H. FREYTAG.

Papierchromatographie. Eine ausführliche Übersicht über das Gesamtgebiet der Papierchromatographie bringt P. DECKER¹ in einem Sammelreferat mit 326 Literaturangaben. Behandelt werden unter anderem Vorgeschichte, Prinzip, R_F-Werte, absteigende und aufsteigende Methode, Arten der Papiere, Lösungsmittel, Einfluß des Wassers, Lösungsmittelpaare für zweidimensionale Trennungen, Besonderheiten des Phenols, Erkennung der Substanzen im Papier, Farbreaktionen, quantitative Papierchromatographie, Hilfsmethoden und Anwendungen. Die Ausführungen werden durch Besprechung von Fluoreszenz- und radioaktiven Erscheinungen und von biologischen Testen, die in der Papierchromatographie Anwendung finden, ergänzt. A. KURTENACKER.

Über die auf dem Gebiete der Papierchromatographie erschienenen Arbeiten wurde anlässlich der Tagung über Papierchromatographie in Paris, Mai 1952, ausführlich berichtet. Ohne auf Einzelheiten eingehen zu können, seien hier die Namen der Berichterstatter und die behandelten Themen genannt: E. LEDERER, die *theoretischen und praktischen Grundlagen der Papierchromatographie*², M. JUSTISZ, *Nachweis und Bestimmung der Aminosäuren, ihrer Dinitrophenolderivate und der Aminoalkohole* (161 Literaturzitate)³, P. BOULANGER und G. BISERTE, *Papierchromatographie der Peptide und Proteine*⁴, P. BOULANGER und J. MONTREUIL, *Bestimmung der Purin- und Pyrimidinbasen, der Nucleoside und Nucleotide einschließlich der mit ³²P markierten Nucleotide* (62 Literaturhinweise)⁵, R. MUNIER, *Papierchromatographie von Stickstoffbasen (Alkaloiden, Aminen), Vitaminen, wasserlöslichen organischen Säuren* (187 Literaturzitate)⁶, R. DEDONDER, *Papierchromatographie der Zucker und verwandten Verbindungen* (89 Literaturhinweise)⁷, J. ASSELINEAT, *Papierchromatographie von Fettsäuren, Phosphatiden, Sterinen, Lipoidverbindungen* (86 Literaturzitate)⁸. H. FREYTAG.

Vorschläge für einen leicht herstellbaren Zerstäuber für chromatographische Zwecke macht R. T. MORRIS⁹. Das Gerät ist für Serienfertigung gedacht und besteht — unter Verwendung von kleinen Normschliff-ERLENMEYER-Kolben als Flüssigkeitsbehältern — ganz aus Glas, so daß mit ihm unter anderem auch stark saure Reagenzien gesprüht werden können. Die einzelnen Stadien der Fertigung sind genauestens beschrieben und abgebildet; es sei daher auf die Originalstelle verwiesen. R. KLOCKMANN.

¹ Pharmazie 8, 371, 477 (1953). II. Med. Klinik, Univ. München.

² Bull. Soc. chim. France 1952, 815—821. Inst. Biol. Phys.-Chim., Paris.

³ Bull. Soc. chim. France 1952, 821—830. Fac. des Sciences, Paris.

⁴ Bull. Soc. chim. France 1952, 830—844.

⁵ Bull. Soc. chim. France 1952, 844—852. Fac. Méd., Pharm., Lille.

⁶ Bull. Soc. chim. France 1952, 852—873. Inst. Pasteur, Paris.

⁷ Bull. Soc. chim. France 1952, 874—883.

⁸ Bull. Soc. chim. France 1952, 884—891. Inst. Biol. Phys.-Chim., Paris.

⁹ Analyt. Chemistry 24, 1528 (1952). West Region. Res. Lab., Albany, Calif.

Über die Anwendung des Benzidin-Reagenses in der Papierchromatographie berichten H. MILLER und D. M. KRAEMER¹. Die Verfasser geben eine Zusammenstellung der Farbreaktionen, die eine größere Anzahl anorganischer und organischer Verbindungen mit diesem Reagens liefern. H. SPERLICH.

Ausgehend von der Tatsache, daß nach R. und E. BOCK² Natur und Menge eines in Wasser gelösten Elektrolyten den Verteilungskoeffizienten z. B. von Thorium (IV) in Wasser und Äther sehr deutlich beeinflussen (er wird von weniger als 0,02% in Äther und reinem Wasser auf über 56% gesteigert, wenn das Wasser mit Lithiumnitrat oder Calciumnitrat gesättigt wird), hat M. LEDERER³ die Verwendbarkeit von mit Salzen imprägniertem Whatman-Papier Nr. 1 bei der Papierchromatographie anorganischer Ionen an vergleichenden R_F -Messungen geprüft. Es wird das schon früher beschriebene Ansteigeverfahren⁴ angewendet. Imprägniertes und unbehandeltes Papier werden jeweils parallel chromatographiert und folgende Ergebnisse erhalten: Mit an 1,5 n Salpetersäure gesättigtem Butanol als Entwickler macht sich bei Imprägnierung mit KNO_3 , NH_4NO_3 und NaNO_3 (durch Eintauchen in 1 n Lösungen und Trocknen an der Luft bei Raumtemperatur) bei UO_2^{++} , Fe^{3+} , Cu^{++} und Co^{++} als Prüfsubstanzen nur bei UO_2^{++} eine deutliche Veränderung des R_F -Wertes bemerkbar, der in der angegebenen Reihenfolge der Elektrolyte von 0,30 auf 0,50, 0,74 bzw. etwa 0,90 steigt. Wird Papier mit NaCl imprägniert und mit an 1 n Salzsäure gesättigtem Butanol entwickelt, dann sind vor allem bei Hg^{++} , Cd^{++} , Bi^{3+} , Fe^{3+} , UO_2^{++} , Pd^{++} und Pt^{4+} deutliche R_F -Änderungen teils zu höheren, teils auch zu niedrigeren Werten feststellbar, d. h. also vornehmlich bei Ionen, die zur Bildung von Chloridkomplexen neigen. Die Beobachtungen an nitratimprägnierten Papieren können allerdings nicht analog erklärt werden. — R_F -Werte sind am imprägnierten Papier schwierig reproduzierbar. Sie dürften zu besonderen Trennungen dennoch mit Vorteil ausnützbar sein.

G. VENTURELLO und A. M. GHE⁵ haben auf dem Verfahren von RUTTER aufbauend die qualitative und quantitative papierchromatographische Bestimmung von Metallen mit Hilfe von Ringchromatogrammen näher untersucht. — Zur Herstellung der Standarddiagramme wurden jeweils 0,035 ml genau bekannter, in der Konzentration zwischen 1 μg und 1 mg je 0,035 ml abgestufter Lösungen von Cu^{++} , Fe^{++} , Ni^{++} , Zn^{++} und Pb^{++} zentral auf Whatman Nr. 1-Rundfilter von 12,5 cm Durchmesser aufgebracht und unter streng gleichen Bedingungen mit einem Gemisch von n-Butanol und 2 n Salzsäure im Volumenverhältnis 1:1 entwickelt, bis die Lösungsmittelfront genau 1 cm vom Außenrand des Filters angelangt war. Nach dem Trocknen wird mit Ammoniak bedämpft und Ni mit 1,2%iger Dimethylglyoximlösung in Äthanol, Zn und Pb mit 0,08%iger Dithizonlösung in Chloroform, Cu und Fe mit 1,2%iger Lösung von Cupron in Äthanol angefärbt. Die gut reproduzierbaren Chromatogramme lieferten für Cu, Fe, Ni, Zn und Pb im Mittel die R_F -Werte: 0,37, 0,37, 0,34, 0,87 und 0,48. Sowohl die Breite der Farbzone als auch ihre durch Planimetrieren ermittelte Gesamtfläche erwiesen sich dem Logarithmus der Konzentration in 0,035 ml linear proportional, sofern es sich um mehr als 5 μg Metall-Ion handelte. Der Änderung der Zonenbreite ist eine noch deutlichere Abhängigkeit der Farbtintensität von der Konzentration überlagert. Durch Vergleich

¹ Analyt. Chemistry 24, 1371—1372 (1952). College of Medicine, Brooklyn, N. Y.

² Naturwissenschaften 36, 344 (1949).

³ Anal. chim. Acta (Amsterdam) 7, 458—461 (1952). Inst. du Radium, Arcueil-Seine (Frankreich).

⁴ Vgl. Anal. chim. Acta (Amsterdam) 4, 629 (1950); 5, 185, 191 (1951); vgl. diese Z. 136, 284, 286 (1952).

⁵ Anal. chim. Acta (Amsterdam) 7, 261—267 (1952) Univ. Bologna (Italien).

der Zonenbreiten mit Standarddiagrammen gelingen auch Trennungen von Ni und Cu, von Zn und Cu und von Al neben Spuren Zn. Die Trennungen gelingen um so besser, je unterschiedlicher die R_f -Werte sind, doch werden auch noch $10\text{ }\mu\text{g}$ Ni neben $1000\text{ }\mu\text{g}$ Cu bzw. $100\text{ }\mu\text{g}$ Cu neben $1000\text{ }\mu\text{g}$ Ni gut erfaßt.

Nach der gleichen Methode haben G. VENTURELLO und A. M. GHE¹ *Aluminiumlegierungen analysiert*, deren Fremdmittelgehalt höchstens wenige Prozente, in der Mehrzahl aber weniger als 1%, betrug und entsprechend den Angaben in Abb. 1

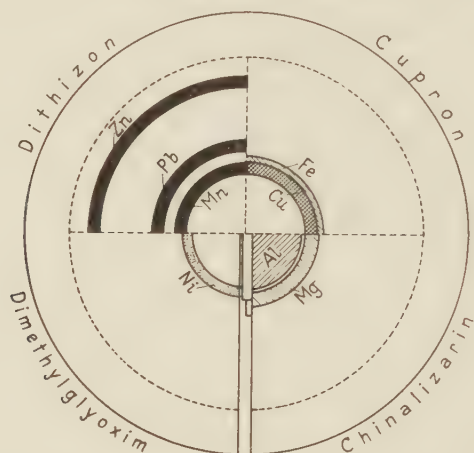


Abb 1. Identifizierung anorganischer Ionen auf dem Ringpapierchromatogramm nach VENTURELLO und GHE.

identifiziert wurde. Aus den gemessenen Zonenbreiten bestimmte Gehalte differierten mit spektroskopisch ermittelten Werten nur um wenige μg (5–10%). Mangan ist nicht erfaßbar, wenn Cu zugegen ist.

Bei der Papierchromatographie von Diabetikerharn und zuweilen auch von Glucose von R. J. BAYLY, E. J. BOURNE und M. STACEY² beobachtete Flecken unbekannter Natur sind nunmehr von den gleichen Verfassern³ in einer genaueren Untersuchung identifiziert worden. Es handelt sich um ein Gemisch von α - und β -Diglucosylamin und um Glucosylamin, die offenbar beim Trocknen der Chromatogramme in der Wärme aus Glucose unter Mitwirkung der Ammoniumsalze der Carboxylsäuren entstehen, die in solchen Harnproben zugegen sind⁴.

An kristallinen Proben von Glucosyl- und Diglucosylamin wird chromatographisch gezeigt, daß beide in Butanol-Ammoniak stabil sind, in Butanol-Eisessig aber Glucose liefern. In Butanol-Wasser ist Diglucosylamin stabil, Glucosylamin wird jedoch in ersteres umgewandelt. Beide Amine sind mit Naphthoresorcin (nach S. M. PARTRIDGE⁵) identifizierbar, mit Ninhydrin wird ersteres nur sehr schwach angefärbt. Glucosylaminflecken mit Ninhydrin sind nur wenig beständig. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit Messungen der optischen Drehung.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 268–273 (1952). Univ. Bologna (Italien).

² Nature (London) **168**, 510 (1951).

³ Nature (London) **169**, 876–877 (1952). Univ. Birmingham.

⁴ Es wird mit Butanol-Äthanol-Wasser-Ammoniak im Verhältnis 40 : 10 : 49 : 1 entwickelt und mit Anilinchthalat besprüht.

⁵ Biochemic. J. **42**, 238 (1948).

J. DURANT¹ gibt das folgende neue Verfahren zur eindimensionalen papierverteilungschromatographischen *Bestimmung von Phenolen, Phenolsäuren und ihren Derivaten in Seren und Harn* (bei Urämie) an: Man tränkt Whatman-Papier Nr. 4 (43 × 3 cm) 20 min in Pufferlösung (486,25 ml 0,02 m sek. Natriumphosphatlösung und 13,75 ml 0,1 m Citronensäurelösung, pH 8) und trocknet es dann horizontal. Absteilung wird mit n-Butanol entwickelt, das mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gesättigt ist (5 Std., die wässrige Phase wird zur Sättigung des Tanks verwendet). Das Chromatogramm wird bei 35 °C getrocknet und zweimal mit MILLONS Reagens besprüht und wiederum getrocknet. Es tritt keine Untergrundfärbung auf, die Flecken der nachstehenden Tabelle sind im Dunkeln einige Wochen haltbar.

Verbindung	R _F bei 22° C	Färbung
Gentisinsäure	0,19 ± 0,02	gelb
2,4-Dioxybenzoesäure . .	0,18 ± 0,04	dunkelgelb
Brenzcatechin	0,91 ± 0,02	braun
p-Oxybenzoesäure	0,25 ± 0,03	rot
m-Oxybenzoesäure	0,21 ± 0,04	gelb
Salicylamid	0,91 ± 0,01	gelb
o-Kresol	0,96 ± 0,01	gelb
m-Kresol	0,94 ± 0,01	gelbbraun
p-Kresol	0,96 ± 0,01	grünlichgelb
Hydrochinon	0	sehr schwach gelb
Saligenin	0,93 ± 0,02	gelb
Gallussäure	0,05 ± 0,02	gelb
Phenol	0,95 ± 0,01	gelb

K. V. GIRI und N. A. N. RAO² verwenden zur *schnellen Identifizierung von Aminosäuren* folgende Chromatographiemethode: Auf einem Whatman-Nr. 1-Rundfilter von 18,5 oder 24 cm Durchmesser werden auf einem zentrischen, mit Bleistift vorgezeichneten Kreis von 4 cm Durchmesser Proben des zu analysierenden Gemischs und solche bekannter und in dem Gemisch enthaltener Aminosäuren in üblicher Weise so aufgebracht, daß sich unbekannte und Eichprobe abwechseln (maximal 8 Proben). Das Zentrum des Rundfilters wird geschlitzt, so daß ein 0,5 · 4 cm großer Streifen eingehängt werden kann, mit dem dann der Entwickler, z. B. n-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5), zur chromatographischen Trennung zugeführt wird. Anschließend wird mit Ninhydrin besprüht (0,1% ig in Aceton). Die Lage der Aminosäuren ist dann an gut ausgebildeten Kreishöfen erkennbar, deren zugehöriger Radius vom R_F-Wert der Aminosäure abhängt, und aus deren Lage einfach durch Vergleich mit den Eichproben die Identifizierung erfolgt. Aus einer Reihe solcher Chromatogramme an Latex konnten *Leucin, Isoleucin, Valin, Glycin, Alanin, Asparagin, Asparaginsäure, Glutaminsäure und Cystin* identifiziert werden.

Das gleiche Verfahren verwendeten H. PROOM und A. J. WOIWOD³ bei *Studien des Stoffwechsels von Bakterien*, doch wird neuerdings darauf hingewiesen⁴, daß diese Schnellmethode zwar zur Trennung von Gemischen zweier oder dreier Substanzen

¹ Nature (London) 169, 1062–1063 (1952). Centr. Lab., Patholog. Serv., Portsmouth.

² Nature (London) 169, 923–924 (1952). Indian Inst. Sci., Bangalore. — Vgl. auch K. V. GIRI u. Mitarb.: Current Sci. 20, 295 (1951); 21, 11, 44 (1952).

³ J. Gen. Microbiol. 5, 681 (1951).

⁴ PROOM, H., und A. J. WOIWOD: Nature (London) 171, 42 (1953). Wellcome Res. Lab., Beckenham, Kent (England).

sehr nützlich ist, daß die Trennung komplexer Gemische wie z. B. von Proteinhydrolysaten aber nicht zufriedenstellend gelingt. In derartigen Fällen ist die übliche papierchromatographische Trennung deutlich überlegen. K. CRUSE.

In einer neuerdings von K. V. GIRI, A. N. RADHAKRISHNAN und C. S. VAIDYANATHAN¹ veröffentlichten Notiz wird auf zwei Faktoren hingewiesen, die bei dieser Art von Bestimmung für die quantitative Auswertung besonders zu beachten sind. Zunächst einmal sind *Kupferspuren* von Bedeutung, weil durch sie die Ninhydrinfärbung des Alkoholextrakts von Blauviolett nach Rötlichpurpur verschoben und, damit einhergehend, auch die Intensität der Farbe verändert wird. Die Effekte verschiedener Cu-Konzentrationen werden im Diagramm dargestellt; bei 0,2 mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ auf 4 ml Eluat erreicht der Purpurton bei den meisten Aminosäuren sein Maximum. Erst an diesem Maximumpunkt zeigen die Eichkurven direkte Proportionalität zwischen Aminosäurekonzentration (im Gebiet 2,5–12,5 μg) und photometrischer Farbdichte. Ferner wird eine starke und zwar gleichsinnige Abhängigkeit zwischen Zonenfläche auf dem Chromatogramm und Farbtiefe des Eluats beobachtet. Da die Zonenfläche ihrerseits mit der durchwanderten Strecke wächst, liefern weit fortgewaschene Tüpfel eine merklich stärkere Extraktfärbung als die gleichen Stoffmengen bei nur kurzer Entwicklung; die Effekte können ohne weiteres 50% und mehr betragen (Belegwerte in der Originalarbeit tabelliert). Die Berücksichtigung beider Effekte führt zu einer verbesserten *Arbeitsvorschrift*: Um den Filtermittelpunkt wird gemäß dem oben skizzierten Prinzip (GIRI und RAO²) ein Kreis von 4 cm Durchmesser geschlagen, auf dessen Peripherie mittels einer genau kalibrierten Capillarpipette abwechselnd bekannte und unbekannte Aminosäuregemische aufgetropfelt werden. Nach Trocknen bei Raumtemperatur. Entwickeln mit Butanol-Essigsäure-Wasser (40:10:50) und abermaligem Trocknen an der Luft wird mit einer 0,5%igen Lösung von Ninhydrin in Aceton besprüht, das Papier im Luftstrom getrocknet und 30 min lang bei 65° C gehalten. Die Farbzonen werden ausgeschnitten und mit 4 ml 75%igem Äthanol, die zugleich 0,2 mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ enthalten, extrahiert. Eine Verschmutzung des Papiers durch die Berührung mit der Hand oder durch Staub ist peinlichst zu vermeiden. Während der Entwicklung ist — in Berücksichtigung des zweiten oben geschilderten Effektes — das Fortschreiten der Lösungsmittelfront sorgfältig zu kontrollieren. Zur Herstellung von Eichdiagrammen und zur quantitativen Auswertung ist eine konstante Wanderungstrecke des Lösungsmittels vom Filtermittelpunkt (bei den Verfassern: 9 cm) einzuhalten. Die colorimetrische Messung des Extrakts ist in üblicher Weise durchzuführen; ein Blindwert an leeren Papierstreifen ist in Rechnung zu setzen. — Die hier vorgeschlagene Farbvertiefung durch Kupfersulfat erlaubt auch die Spurenbestimmung der sonst sehr farbschwachen Asparaginsäure.

Eine Verknüpfung der GIRischen Zirkularmethode mit dem klassischen Streifenverfahren scheint F. REINDEL und W. HOPPE³ gelungen zu sein. Von dem Gedanken ausgehend, daß der bessere Trennungseffekt möglicherweise mit der radialen Ausbreitung des Lösungsmittels zusammenhängt, verwenden die Verfasser nunmehr Papierstreifen, die am unteren Ende entweder zugespitzt sind oder in eine schmale Zunge auslaufen. Das Substanzgemisch wird punktförmig ziemlich nahe der Spitze des Filterstreifens oder in Höhe der beginnenden „Zunge“ aufgebracht. Der in der Tat günstige Einfluß solcher Streifenformen auf die Trennwirkung ist aus der Abbildung im Original zu ersehen.

R. KLOCKMANN.

¹ Analyt. Chemistry **24**, 1677–1678 (1952). Indian Inst. Sci., Bangalore (Indien).

² Nature (London) **169**, 923 (1952); vgl. diese Z. **141**, 133 (1954).

³ Naturwissenschaften **40**, 245 (1953).

Die Papierchromatographie der im normalen menschlichen Liquor befindlichen freien Aminosäuren wird nach D. KEMALI und G. PORCELLATI¹ wie folgt vorbereitet und ausgeführt: 2 ml Liquor werden im Zentrifugiergläschen mit 4 ml Aceton-Salzsäure (99 ml Aceton und 1 ml n Salzsäure) behandelt, 2 Std bei Raumtemperatur belassen und zentrifugiert. Man dekantiert und wäscht den Niederschlag zweimal mit Aceton-Salzsäure. Im Vakuumexsiccator wird über Calciumchlorid das Aceton verdampft. Zur verbleibenden wäßrigen Lösung fügt man 2 ml Äther und beläßt nach gründlichem Umschütteln über Nacht im Kühlschrank. Dann pipettiert man mit einer Capillare nicht nur die ätherische, sondern auch die Zwischenschicht ab, bringt im Vakuum rasch zur Trockne und nimmt den Rückstand mit 0,1 ml Wasser auf. Zur eindimensionalen Chromatographie werden 0,030, zur zweidimensionalen 0,045 ml dieser wäßrigen Lösung verwendet (gleich 0,60 und 0,90 ml Liquor). In allen Fällen verfährt man nach der aufsteigenden Methode, benutzt Whatman-Papier Nr. 1 und die Lösungsmittelgemische I. Butanol, Wasser, Essigsäure (40 : 50 : 10) sowie II. gesättigte wäßrige Phenollösung (2 : 1) mit 3 Teilen Ammoniak (D 0,880) je 100 ml. Zur Entwicklung dient eine 0,1%ige Ninhydrinlösung in n-Butanol. Mit I erhält man folgende R_F-Werte [in () gesetzt]: Lysin (0,06), Asparaginsäure (0,09), Histidin (0,10), Arginin (0,11), Glycin (0,12), Glutaminsäure (0,16), Alanin (0,20), Valin (0,38), Methionin (0,40), Tryptophan (0,47), Phenylalanin (0,53), Leucin (0,57); mit II: Asparaginsäure (0,16), Glutaminsäure (0,29), Serin (0,38), Glycin (0,42), Lysin (0,54), Methionin (0,55), Alanin (0,60), Histidin (0,70), Tryptophan (0,77), Valin (0,78), Leucin (0,82), Phenylalanin (0,86), Arginin (0,92). — Im Liquor waren Glycin, Alanin und Valin feststellbar.

Zur Technik der vorstehenden Bestimmungen bemerken D. KEMALI und G. PORCELLATI², daß sie die Methoden von J. AWAPARA³ und von L. FOWDEN⁴ teilweise modifiziert haben. Der Ersatz des Phenols durch Äther wurde wegen der unabwendbaren Verluste an Aminosäuren vermieden. Es wurde auch als günstig befunden, das Papier bei Raumtemperatur 24 Std zu belassen und die von FOWDEN empfohlene Elution mit Aceton durch die mit Wasser zu ersetzen, wie dies von AWAPARA³ sowie von A. J. LANDUA und J. AWAPARA⁵ beschrieben wurde. Auf solche Weise werden Verluste auf ein Mindestmaß herabgesetzt und die photometrischen Werte bleiben konstant. Vor dem Besprühen mit 0,1%iger Ninhydrinlösung in n-Butanol bei pH 7 stellt man die Lage der Aminosäurettüpfel durch ihre Luminescenz fest, besprüht dann das Papier gleichmäßig und beläßt es 15 min im Wärmeschrank bei 50° C. Die Tupfel werden in Reagensgläsern mit 10 ml Wasser unter Schütteln extrahiert. Man beläßt während 24 Std im Thermostaten bei 37° C. Die schwach sauren Lösungen werden bei 570 m μ photometriert und an Hand der Eichkurve ausgewertet. Zwischen 5 und 25 μ g ist das BEERsche Gesetz erfüllt. H. FREYTAG.

Über die papierchromatographische Bestimmung von Aminosäuren speziell im Harn berichten P. DECKER, W. RIFEART und H. WAGNER⁶. Die Verf. bedienen sich der eindimensionalen Technik mit α -Picolin-Wasser (70 : 30) oder Isopropanol-Eisessig-Wasser (70 : 15 : 15) als Entwickler und zur Kenntlichmachung der Tupfel einer 0,1%igen Ninhydrinlösung in 90%igem Isopropanol, dem eine Spur Zinn(II)-chlorid zugesetzt ist. Als wichtige Voraussetzung hat sich die Einschaltung von Test-Aminosäuren im Gemisch mit dem betreffenden Harn erwiesen, durch die der

¹ Boll. Soc. ital. Biol. sperim. **28**, 1275—1277 (1952). Univ. Neapel.

² Boll. Soc. ital. Biol. sperim. **28**, 1277—1280 (1952). Univ. Neapel.

³ J. biol. Chemistry **178**, 113 (1949); vgl. diese Z. **131**, 286 (1950).

⁴ Biochemie. J. **48**, 327 (1951); vgl. diese Z. **136**, 365 (1952).

⁵ Science **109**, 385 (1949); vgl. diese Z. **135**, 206 (1952).

⁶ Klin. Wschr. **29**, 418—420 (1951).

Einfluß des Salzgehaltes des Urins im gleichen Maße auch bei den Vergleichstüpfeln zur Wirkung kommen soll. Die Auswahl der Test-Aminosäuren richtet sich nach der jeweiligen Fragestellung. Man löst je 1—2 mg davon in 1 ml Wasser und bringt von dieser Lösung, zweckmäßig mittels einer gewöhnlichen Platinöse, auf den vorher markierten Bogen auf (Abb. 2). Nachdem jeder Tropfen einzeln getrocknet ist, wird der Filterbogen zu einem Zylinder geformt, und zwar in der Weise, daß sich die freien Ränder nur in 3 Laschen berühren. Dies ist deshalb erforderlich, da andernfalls an den sich berührenden Rändern die Flüssigkeit durch Capillarwirkung vor-

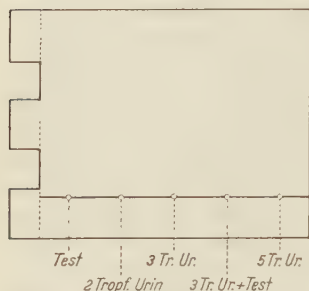


Abb. 2. Filterbogen und Tüpfelung
beider Aminosäurenbestimmung nach
P. DECKER, W. RIFFART und
H. WAGNER.

anläuft. Der Zylinder wird in eine PETRI-Schale mit etwa 50 ml der vorgesehenen Waschflüssigkeit gestellt und beides mit einem Glassturz bedeckt. Hat sich die Flüssigkeit bis nahe an den oberen Rand hochgesaugt, wird der Zylinder aufgeschnitten und zum Trocknen aufgehängt (des Picolingeruchs wegen zweckmäßig unter dem Abzug!). Zur Sichtbarmachung der Aminosäuretüpfel besprüht man mit der oben erwähnten Ninhydrinlösung; dann trocknet man die Bogen entweder 2 min bei 100° C oder auch bei gewöhnlicher Temperatur, wobei die Flecken allerdings erst nach 3—12 Std hervortreten. — Die Verf. glauben im Harn krebskranker Probanden überraschend häufig auf Cystin, gelegentlich auch Prolin, zu stoßen, während bei normalem Befund (auch im Schwangerenham)

immer Glykokoll und Alanin, fast immer Leucin, oft auch Valin und Lysin als deutliche Flecken nachzuweisen sind.

R. KLOCKMANN.

Über die papierchromatographische Trennung von Purinen, Pyrimidinen und Nucleosiden berichtet N. LÖFGREN¹. Der Verfasser arbeitete nach der absteigenden Methode mit Laufstrecken von etwa 50 cm. Als Lösungsmittel bewährten sich: 1. Isobuttersäuremischung (400 ml Isobuttersäure, 208 ml Wasser, 0,4 ml 25%iges Ammoniak), 2. Butanol-Isobuttersäuremischung (75 ml n-Butanol, 37,5 ml Isobutter-

Tabelle 1. R_f -Werte von Purinen, Pyrimidinen und Nucleosiden bei 22° C – 0,5° C,
Papier: Whatman Nr. 4.

Substanz	Isobuttersäure- mischung	Butanol- Isobuttersäure- mischung	Morpholin- mischung	Piperidin- mischung
Adenin	0,83	0,56	0,64	0,56
Adenosin.	0,91	0,72	0,57	0,56
Guanin	0,70	0,39	0,36	0,23
Guanosin	0,59	0,27	0,42	0,25
Xanthin	0,60	0,34	0,34	0,24
Hypoxanthin	0,69	0,45	0,46	0,37
Cytosin	0,80	0,60	0,57	0,42
Cytidin	0,73	0,39	0,61	0,44
Uracil	0,67	0,50	0,62	0,44
Uridin	0,60	0,34	0,65	0,35
Thymin	0,78	0,63	0,81	0,54
Thymidin	0,75	0,60	0,86	0,54

¹ Acta chem. scand. (Kopenhagen) 6, 1030—1035 (1952). Univ. Stockholm.

säure, 25 ml Wasser, 2,5 ml 25%iges Ammoniak), 3. *Morpholinmischung* (90 ml n-Butanol, 30 ml Morpholin, 20 ml Diäthylenglykol, 40 ml Wasser), 4. *Piperidinmischung* (80 ml n-Butanol, 30 ml Piperidin, 10 ml Diäthylenglykol, 20 ml Diäthylcarbinol, 40 ml Wasser). — Zur Analyse werden je 2–3 μ l der mit Wasser, verdünntem Ammoniak oder verdünnter Salzsäure bereiteten Lösung, enthaltend 2,5–4 μ g jeder Substanz, auf die Startpunkte getropft. Diese werden nach dem Antrocknen 15 sec lang von jeder Seite mit Ammoniakgas angeblasen. Dann läßt man das Papier 20 min an der Luft stehen, bringt es in das Chromatographiegefäß und entwickelt auf übliche Weise mit einem der 4 Lösungsmittel. Die Lokalisierung der Substanzen erfolgt nach E. HOLIDAY und E. JOHNSON¹, indem die getrockneten Papierstreifen in gefiltertem UV-Licht betrachtet werden. Dabei erscheinen die Flecke dunkel gegen den helleren Papieruntergrund. Die Argon-Quecksilberlampe, Marke AB Luma, die fast nur die Wellenlänge 254 m μ ausstrahlt, hat sich für diesen Zweck besonders bewährt. — R_F-Werte vgl. Tab. I (S. 136). H. SPERLICH.

K. MIYAKI und H. MOMIYAMA² haben in Fortsetzung früherer Arbeiten³ zur *papierchromatographischen Bestimmung von Thiamin (Vitamin B₁)* die Form des verwendeten Papierstreifens geändert. Beim Aufbringen von 2 $\times$ 0,07 ml Analysenlösung (62,6–1000 μ g Thiamin je ml) auf 2 cm breiten Streifen, ansteigender Entwicklung bei 10° C im geschlossenen Tank bis zum Anstieg des Entwicklers auf 20 cm Höhe, und Anfärben durch Besprühen mit einer Lösung von diazotiertem p-Aminoacetophenon und Natriumhydroxyd ist in Abweichung der früheren Versuche festgestellt worden, daß unter diesen Bedingungen der Logarithmus der Fleckenlänge L dem Logarithmus des Thiamingehalts C direkt proportional ist, so daß die Beziehung gilt: $\log L = \alpha \log C + \beta$. — α und β sind Konstanten. K. CRUSE.

Über den *papierchromatographischen Nachweis und die Trennung natürlicher Tocopherol-Gemische* berichtet F. BROWN⁴. Das Filtrierpapier (Whatman Nr. 1) wird zuvor in eine 2,5%ige (Gew. Vol.) Lösung von Vaseline in Äther getaucht und an der Luft getrocknet. Als Lösungsmittel dient 75 Vol %iges Äthanol. Zur Sichtbarmachung der Tocopherole werden die fertig entwickelten Chromatogramme zuerst mit einer 0,25%igen Lösung von 2,2'-Dipyridyl in Äthanol und anschließend mit einer 0,1%igen Lösung von Eisen(III)-chlorid in Äthanol besprüht. Es entstehen hellrote Flecken auf weißem Untergrund, der sich bald rötlich verfärbt. Haltbare Flecken erhält man durch Besprühen mit methanolischer Silbernitratlösung [1,7 g AgNO₃ in 50 ml Wasser, 33 ml Methanol und 17 ml NH₃-Lösung (D 0,880)]. Nach 1 min erscheinen dunkelbraune Flecken. Zum spezifischen Nachweis der γ - und δ -Isomeren besprüht man zuerst mit 2%iger Natriumcarbonatlösung und anschließend mit einer Lösung von diazotiertem o-Dianisidin⁵. Das γ -Isomere gibt dunkelpurpurrote, das δ -Isomere rote Flecken; α - und β -Tocopherole reagieren nicht. Die Tocopherole haben folgende R_F-Werte: α : 0,50; β : 0,72; γ : 0,72; δ : 0,84. Die Unterscheidung der β - und γ -Isomeren erfolgt durch die Sprühreagenzien. Nach dieser Methode können noch 3 μ g eines Tocopherols nachgewiesen werden.

Zum Nachweis der Tocopherole in pflanzlichen Ölen werden diese in Gegenwart von Pyrogallol⁶ verseift (Oxydationsschutz der Tocopherole). Das Unverseifbare

¹ Nature (London) **263**, 250 (1949).

² J. pharmac. Soc. Japan **72**, 1061–1062 (1952). Univ. Chiba, Inohana (Japan).

³ J. pharmac. Soc. Japan **72**, 688 (1952), vgl. diese Z. **140**, 60 (1953).

⁴ Biochemic. J. **51**, 237–239 (1952). Hannah Dairy Res. Inst., Kirkhill, Ayr. (England).

⁵ Vgl. L. WEISLER, C. D. ROBESON und J. G. BAXTER, Analyt. Chemistry **19**, 906 (1947).

⁶ Tošić, J., und T. MOORE, Biochemic. J. **39**, 498 (1945).

wird in Benzol gelöst und zur Entfernung von Carotin durch eine Säule aus Floridin-erde gegeben. [Um oxydative Veränderungen der Tocopherole zu verhindern, wird die Floridinerde (1,5—2,0 g) zuvor mit 0,25 g SnCl_2 und 5—8 ml 10 n Salzsäure gekocht. Die heiße Mischung wird in das Adsorptionsrohr (30 $\times$ 13 mm) gefüllt und dann mit 5 ml Äthanol und 5 $\times$ 5 ml Benzol säurefrei gewaschen.] Das Filtrat wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand in warmem Methanol gelöst. Dann kühlt man zur Abscheidung der Sterine auf -15°C ab und benützt die Mutterlauge zur Papierchromatographie.

Zur *quantitativen Bestimmung*¹ von *Tocopherolgemischen* chromatographiert man nebeneinander zwei Tropfen (mit höchstens 30 μg je Tocopherol) der unbekannten Lösung und zwei Tropfen einer Standardlösung. Diese wird durch Lösen des synthetischen ($\pm$) -Tocopherols in absolutem Äthanol bereitet und in dunklen Flaschen bei 2°C aufbewahrt. Nach dem Entwickeln (16 Std aufsteigend) trocknet man 15 min bei Zimmertemperatur und schneidet an jeder Seite des Chromatogramms einen Streifen mit der unbekannten und einen mit der Standardlösung ab. Diese Kontrollstreifen werden mit Dipyridyl- und Eisenchloridlösung besprüht, um die Position der Tocopherolzonen sichtbar zu machen. Dann schneidet man aus dem unbehandelten Papier die Tocopherolzonen heraus, extrahiert sie mit 4 ml heißem Äthanol und klärt die abgekühlten Lösungen durch Zugabe von 1 ml Benzol. Für die Leerwerte behandelt man tocopherolfreie Papierstücke auf die gleiche Weise. Die filtrierte Lösungen werden dann nach A. EMMERIE und C. ENGEL² mit 2,2'-Dipyridyl und Eisen(III)-chlorid behandelt und nach 2 min (J. G. BAXTER, R. W. LEHMANN, E. L. HOVE, M. L. QUALFE, M. L. WEISLER und M. H. STERN³) colorimetriert. Nach diesem Verfahren lassen sich die α - und δ -Isomeren quantitativ trennen.

Zur Bestimmung der β - und γ -Isomeren, die gleiche R_f -Werte haben, verfährt man folgendermaßen: Wenn der betreffende Fleck beim Besprühen mit Diazo-o-dianisidin keine Reaktion gibt, wird der nach EMMERIE-ENGEL erhaltene Wert auf β -Tocopherol bezogen. Tritt dagegen eine Reaktion ein, so wird das γ -Tocopherol in einem zweiten Chromatogramm nach L. WEISLER und Mitarb.⁴ bestimmt. Die Differenz zwischen dem nach EMMERIE-ENGEL erhaltenen Wert ($\beta - \gamma$ -Tocopherol) und dem nach WEISLER erhaltenen wird als β -Tocopherol berechnet.

D. C. CARPENTER⁵ verwendet zur *papierchromatographischen Trennung von Nucleinsäurederivaten* alkoholische Lösungsmittel, die mit Pufferlösungen auf bestimmte pH -Stufen eingestellt sind, z. B. 1-Propanol Tetrahydrofurfurylalkohol/0,08 m Kaliumcitratpufferlösung (2:1:1) oder Isoamylalkohol Tetrahydrofurfurylalkohol/0,08 m Kaliumcitratpufferlösung (1:1:1) mit den pH -Werten 3,02, 5,66 und 7,92. Mit diesen Lösungsmitteln wandern die freien Basen am schnellsten, dann folgen die Nucleoside und schließlich die Nucleotide. Mit steigendem pH -Wert erniedrigen sich die R_f -Werte der Nucleotide, so daß diese von ihren Hydrolyseprodukten leichter getrennt werden können.

H. SPERLICH.

Papierelektrophorese. E. SCHOLZ und P. HAGEDORN⁶ berichten von *papierelektrophoretischen Untersuchungen an Arzneimittelgemischen und Urtinkturen* nach dem von W. GRASSMANN und K. HANNIG⁷ beschriebenen Verfahren mit dem Elphor-

¹ BROWN, F., Biochemic. J. **52**, 523—526 (1952).

² Recueil Trav. chim. Pays-Bas **57**, 1351 (1938).

³ Biol. Symp. **12**, 484 (1947).

⁴ Analyt. Chemistry **19**, 906 (1947).

⁵ Analyt. Chemistry **24**, 1203—1204 (1952). New York State Exper. Stat., Geneva, N. Y. (USA).

⁶ Dtsch. Apotheker-Ztg. **1953**, 81—82. Fa. Dr. Wilmar Schwabe, Karlsruhe.

⁷ Naturwissenschaften **37**, 496 (1950).

gerät von Bender & Hobein, München. So gelingt z. B. die *Auftrennung eines Sulfonamidgemisches* in verschiedenen Pufferlösungen auch mit 0,1 n Natronlauge glatt. Bei 110 V waren nach 3 Std Prontosil (bleibt fast am Startfleck), Gombardol (wandert 2,5 cm) und Albuzid (wandert 5,5 cm) vollständig getrennt, wie durch Diazotieren und Kuppeln mit α -Naphthol gezeigt werden kann. In 0,1 n Schwefelsäure gelingt die *Trennung von Coffein und Chinin* (Wanderung in 3 Std 2 bzw. 5,5 cm). Aus einem *Gemisch von Phenacetin, Antipyrin und Pyramidon* in 0,1 n Schwefelsäure wandert Pyramidon nach 2 Std fast quantitativ vor Antipyrin, während Phenacetin am Startpunkt verweilt. Auch *Flavone* lassen sich trennen. In 0,1 n Natronlauge wanderte Quercetin in 3 Std 7,5 cm, Rutin 3 cm und ein nicht identifiziertes drittes Flavon 1,5 cm. Quercetin und Rutin allein lassen sich nur schlecht trennen. (Zur Kennzeichnung wird mit verd. Essigsäure, dann mit 1% iger Bleiessigsäure besprüht.) Pherogramme einer Reihe von Pflanzentinkturen (*Aesculus*, *Abies nigra*, *Apocynum*, *Baptisia*, *Cactus*, *Abrotanum*, *Avena*, *Allium*, *Aloe*, *Rheum palmatum*, *Frangula* und *Hydrastis*) aus 0,1 n Natronlauge, alkaloidhaltige Tinkturen aus saurem Medium, zeigten ebenfalls in kurzer Zeit scharf begrenzte Zonen, die im UV-Licht identifiziert werden können und in vielen Fällen papierchromatographischen Nachweisen überlegen sind. — Die Bedeutung der Elektrophorese für die Aufklärung von Extrakten wird besonders hervorgehoben.

G. A. J. VAN OS¹ hat die *quantitative photometrische Auswertung von Eiweiß-Pherogrammen* kritisch untersucht, um die dabei auftretenden Fehler auf ein Minimum herabzudrücken und um für die gegenüber der TISELIUS-Methode sehr viel einfachere papierelektrophoretische Serumanalyse eine genauere Grundlage zu schaffen. Benutzt man die indirekte photometrische Auswertung, d. h. werden die Pherogramme nach dem Anfärben (z. B. mit Bromphenolblau) zerteilt, die einzelnen Papierstückchen eluiert und die Eluate auf ihre Extinktion untersucht, wie dies z. B. nach H. D. CREMER und A. TISELIUS², nach H. G. KUNKEL und A. TISELIUS³ und nach F. V. FLYNN und P. DEMAYO⁴ geschieht, so findet man zwar lineare Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration der Eiweißfraktion, doch gehen kleinere Unterschiede verloren, da die Papierabschnitte nicht beliebig klein gewählt werden können, wenn meßbare Extinktionen resultieren sollen. — Zur direkten photometrischen Auswertung kann entweder nach W. GRASSMANN und K. HANNIG⁵ der transparent gemachte Streifen oder auch der Streifen direkt und ohne Vorbehandlung von Millimeter zu Millimeter auf seine Durchlässigkeit analysiert werden. Durch Analyse eines Leerstreifens können Unregelmäßigkeiten des Papiers weitgehend eliminiert werden, direkt photometrierte Streifen können beliebig aufbewahrt werden. Bei Anfärben mit Bromphenolblau hat sich als Lichtquelle sehr gut eine Natriumlampe bewährt. Von entscheidender Bedeutung für die erzielbare Genauigkeit ist nicht allein, daß die Probe sorgfältig auf die ganze Breite des Streifens gleichmäßig verteilt wird, wozu sie zweckmäßig mit dem Rand eines entsprechend breiten Glasplättchens aufgebracht wird, es muß vielmehr auch berücksichtigt werden, daß weder die Durchlässigkeit noch die Extinktion der Eiweißkonzentration wirklich linear proportional sind. Eichkurven an Proben von Albumin und Anfärben mit Bromphenolblau, Amidoschwarz oder Azocarmin zeigen nämlich, daß sowohl die Albuminkonzentration als auch die Farbstoffkonzentration auf Papier, gegen die zugehörige Extinktion aufgetragen, gekrümmte Kurven liefern.

¹ Chem. Weekbl. **1953**, 242—246 [Holländisch]. Univ. Nijmegen (Holland).

² Biochem. Z. **320**, 273 (1950).

³ J. gen. Physiol. **35**, 89 (1951).

⁴ Lancet **261**, 325 (1951).

⁵ Naturwissenschaften **37**, 496 (1950).

Man kann bei Annahme der Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes ähnliche Abhängigkeiten berechnen, wenn vorausgesetzt wird, daß etwa 2% der Breite des Papierstreifens keinen Farbstoff aufnehmen und die Abweichung vom BEERSchen Gesetz damit auf Inhomogenitäten des Papiers zurückführen. Werden demzufolge Extinktionen über 0,8 in diesem Sinn korrigiert, so sind deutlich verbesserte Analysenergebnisse erzielbar.

G. RIVA und V. MARTINI¹ haben an umfassendem Versuchsmaterial vergleichende *elektrophoretische Serumuntersuchungen* an 12 normalen und 32 pathologischen Seren nach der Methode von A. TISELIUS² und auf Filtrierpapier nach W. GRASSMANN und K. HANNIG³, als den zwei zuverlässigsten Verfahren, angestellt und den Durchschnittsgehalt wie auch die Schwankungsbreite des Albumin- und Globulingehalts (einzeln für α_1 -, α_2 -, β - und γ -Globulin) ermittelt. Die Papierelektrophorese wurde in Veronalpufferlösung vom pH 8,9 und bei der Ionenstärke 0,1 ausgeführt, die Pherogramme wurden mit Amidoschwarz und mit Methanol-Eisessig differenziert und dann planimetrisch ausgewertet. — Auffällig ist, daß im Normalserum die α_1 -Globulin-Komponente nach der Papiermethode besser aufgelöst wird als nach dem TISELIUS-Verfahren, so daß keine Übereinstimmung der Gehalte nach beiden Verfahren erzielt wird, es sei denn, daß nur der ($\alpha_1 - \alpha_2$)-Globulingehalt verglichen wird. Grundsätzlich liefert die Papiermethode höhere Albumin- und kleinere Globulingehalte als die TISELIUS-Methode, auch erweist sich die Schwankungsbreite der Relativkonzentrationen in Normalserum nach der Papiermethode als so groß, daß z. B. leichte Grade von Dysproteinämie nur nach TISELIUS zuverlässig erfaßt werden und in der Papiermethode nur gröbere Unterschiede der Gehalte mit Sicherheit erkannt werden können. — Der Vergleich der Analysen pathologischer Sera führt zu ähnlichen Ergebnissen: Die Standardabweichung ist für Albumin relativ klein (0,08), für β -Globulin etwas größer (0,17), noch größer für α - und γ -Globulin (0,23–0,28), was auf die Fehlerschwankungsbreite zurückgeführt wird. Trotzdem können die Typen ausgesprochener Dysproteinämie nach beiden Methoden erkannt werden. Auch bei Paraproteinämie wird zuverlässige Übereinstimmung nach beiden Methoden gefunden. In diesen Fällen kann daher die Papiermethode in der Praxis dienlich sein, auch wenn die TISELIUS-Methode grundsätzlich genauer ist. Allerdings darf die Papiermethode nicht kritiklos von Unerfahrenen gehandhabt werden.

K. CRUSE.

Die Reaktionen von Borverbindungen mit Oxychinonen wurden von J. R. ANDERSON, K. G. O'BRIEN und F. H. REUTER¹ untersucht. Die Versuche erstrecken sich auf Borsäureester (DIMROTH-, WILSONreagens usw.) einerseits und eine große Zahl von Oxychinonen andererseits. *Reagenzien*. DIMROTHreagens: gesättigte Lösung von Pyroborsäure-Essigsäureanhydrid in Essigsäureanhydrid (PBEA). — Modifiziertes DIMROTHreagens: Lösung von PBEA in kristallisierbarem, thiophenfreiem Benzol. — WILSONreagens: Kurz vor Gebrauch aus gleichen Anteilen einer gesättigten Borsäurelösung in wasserfreiem Aceton und 10%iger wasserfreier Citronensäure in Aceton hergestellt. — Triphenylborat reagens nach A. PICTET und A. GELEZNOFF⁵ als gesättigte Lösung in thiophenfreiem, kristallisierbarem Benzol. — Tri-n-butylborat hergestellt nach J. R. JOHNSON und S. W. TOMPKINS⁶. — Tri-tertiär-

¹ Schweiz. med. Wschr. 1953, 73–77. Physiol. Inst., med. Poliklin., Univ. Bern.

² Trans. Faraday Soc. 33, 524 (1938); Kolloid-Z. 85, 129 (1938).

³ Naturwissenschaften 37, 496 (1950); Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 290, 1 (1952).

⁴ Anal. chim. Acta 7, 226–237 (1952). Univ. of Technol., Sydney (Australien).

⁵ Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 2222 (1903).

⁶ Organic Synthesis, Collective Vol. 2, S. 106. J. Wiley & Sons, N. Y. 1943.

butylborat: Durch Kochen von Borsäure mit einem großen Überschuß des Alkohols unter gleichzeitiger Entfernung des Wassers durch azeotropische Destillation an einer guten Fraktionierkolonne. — Polyboratester nach ANDERSON, O'BRIEN und REUTER¹. Alle Reagenzien sind, verschlossen aufbewahrt, 6 Wochen haltbar. *Ausführung*: Die Testsubstanzen (1 mg/ml) für das DIMROTHreagens werden in Essigsäureanhydrid, für das WILSONreagens in wasserfreiem Aceton, für alle anderen in thiophenfreiem Benzol gelöst. Die Reaktionen und Färbungen werden mit dem Auge verglichen. 12 verschiedene *Naphthochinone* und 8 *Anthrachinone* reagieren mit dem WILSONreagens negativ, während die anderen Reagenzien größtenteils positive Reaktionen unter Orange- und Violett-färbung bzw. Gelb- und Purpurfärbung zeigen. Die Grenznachweisempfindlichkeit liegt bei 1—3 µg/ml. 16 geprüfte *Flavone* und verwandte Verbindungen geben mit allen Reagenzien positive Reaktionen unter Gelbfärbung. Die Nachweisempfindlichkeit für Pentamethylquercetin liegt bei 1 µg/ml, für Quercetin bei 10 µg/ml, für Rutin bei 50 µg/ml und für Robinin bei 100 µg/ml. Naringin, Hesperetin und Hesperidin reagieren mit allen Reagenzien negativ. Von drei untersuchten *Isoflavonen* reagiert nur Pseudobaptisin negativ. *Xanthone* reagieren wiederum je nach Stellung der einzelnen Gruppen mehr oder minder empfindlich unter Gelbfärbung oder auch negativ. 11 verschiedene *Acridone* reagieren mit Triphenylborat und modifiziertem DIMROTHreagens unter Gelbfärbung etwa 10mal empfindlicher als mit WILSONreagens. *Aromatische Carbonylverbindungen* reagieren mit den verschiedenen Reagenzien negativ oder nur wenig empfindlich mit blaßgelber Farbe, wobei die Nachweisempfindlichkeit 1—10 mg/ml beträgt. Daneben werden noch einige andere Verbindungen, wie Salicylsäure, Benzoin, Benzil, 8-Oxychinolin u. a. geprüft, von denen nur das letztgenannte positiv unter schwacher Gelbfärbung mit einer Empfindlichkeit von 500 µg/ml reagiert. Das modifizierte DIMROTH- und das Triphenylborat-Reagens haben einige Vorteile gegenüber dem WILSONreagens hinsichtlich der Herstellung, der Nachweisempfindlichkeit der einzelnen Verbindungen und der Schnelligkeit der Farbwentwicklung. Es besteht die Möglichkeit, mit Hilfe der angezeigten Reaktionen die eine oder andere Verbindung oder auch umgekehrt kleine Mengen Borsäure colorimetrisch zu bestimmen.

H. POHL.

Das Verhalten von freien Halogenen (außer Fluor), von Mischhalogenen und von Cyanhalogenverbindungen in wäßriger Lösung deuten E. SCHULEK und E. PUNGOR² durch die Annahme, daß die Elektronen, die die kovalente Bindung im Molekül bewirken, statistisch verteilt sind. Diesem Verteilungszustand zufolge kommt es zwischen polaren und unpolaren Molekülen zu einem Gleichgewicht, das sich durch äußere Faktoren, wie Lösungsmittel, H⁺-Ionenkonzentration, Temperatur u. a. verschieben läßt. Verf. unterscheiden zwischen „Reaktionsfähigkeit“ und „Reaktionsbereitschaft“ der Moleküle. In den mit Halogenidbildung verbundenen Reaktionen der Mischhalogene, wie Hydrolyse oder Cyanolyse z. B. $\text{BrCl} + \text{OH}^- = \text{BrOH} + \text{Cl}^-$ bzw. $\text{BrCl} + \text{CN}^- = \text{BrCN} + \text{Cl}^-$ wird das Halogenid stets aus der Halogenkomponente gebildet, welche die größere Elektronenaffinität besitzt.

R. LANG.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Zur spektrophotometrischen Analyse von Wasserstoff-Deuterium-Mischungen in Gegenwart von Luft beschreiben H. P. BROIDA und G. H. MORGAN³ ein Verfahren, mit dem in Gasgemischen mit mehr als 96% Deuterium jeder Bestandteil

¹ J. Appl. Chem., im Druck.

² Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 402—407 (1952). Univ. Budapest (Ungarn).

³ Analyt. Chemistry **24**, 799—804 (1952). Nat. Bur. Stand. Washington, D. C.

auf wenigstens 0,1% genau bestimmt werden kann. Die verwendete Apparatur besteht aus drei getrennten Einheiten, einem Gasmisch- und Störungssystem, einem Hochfrequenzoszillator zur Anregung und einem Registriermonochromator. *Ausführung.* Das Wasserstoff-Deuteriumgemisch wird durch das Mischgerät den Entladungsröhren unter genau definierten und konstanten Druckverhältnissen zugeführt. (Einzelheiten über den Apparateaufbau sind der Skizze in der Originalarbeit zu entnehmen.) Der 150 Megahertz-Oscillator kann durch einen regelbaren Kondensator auf eine bestimmte Leistung abgestimmt werden. Die Elektroden sind silberplattiert. Die Entladungsintensität ist durch den Kondensatorplattenabstand kontrollierbar. Der photoelektrische 3 Zoll-Gittermonochromator (90000 Linien/Zoll) der Firma Leeds & Northrup gestattet in zweiter Ordnung eine Linientrennung von 0,054 Å und ist mit einer Stromquelle versehen, die von 45—129 Volt regelbar ist. Dadurch ist die Empfindlichkeit ebenfalls in weiten Grenzen regelbar, so daß es möglich ist, selbst geringe Mengen der Fremdgase in den Gasgemischen zu bestimmen. Der vom Elektronenvervielfacher gelieferte Strom wird direkt dem „Speedomax-Recorder“ zugeleitet und dort wird die Intensität aufgezeichnet. Die beschriebene Apparatur gestattet es, die Isotopendoubletten von H_2 und D_2 der BALMER-Serie α , β , γ zu trennen, die bei 1,8, 1,3, und 1,2 Å liegen. Die Justierung geschieht praktisch so, daß die Mitte des Gasentladungsrohres durch Kondensatorlinsen auf dem Monochromatorspalt abgebildet wird. Der Einfluß von Druckänderungen wurde untersucht und in Diagrammen wiedergegeben. Ein Druck von 600 μ gibt die besten Werte für das Verhältnis von D_2/H_2 mit einem Fehler von $\pm 0,35\%$ bei D_2 -Konzentrationen größer als 90%. Es wurden mit verschiedenen D_2 - und H_2 -Gemischen Eichkurven für die BALMER-Linien α , β , γ aufgestellt. Zugeseetzte Luftmengen lassen sich mit einer Genauigkeit von $\pm 2\%$ ermitteln. Wenn alle Punkte zur Aufstellung der Eichkurven eingehalten werden (Einzelheiten darüber im Original), können D_2 -Proben von 90% mit einer Genauigkeit von 0,07%, bei Gegenwart von 5% Luft mit 0,1% bestimmt werden. Es besteht die Möglichkeit, Spuren von Luft (kleiner als 0,01%) in D_2/H_2 -Gemischen zu messen. Ferner lassen sich Mischungen, die Tritium enthalten, auf ähnliche Weise bestimmen. Mischung von gewöhnlichem und „schwerem“ Wasser können ebenfalls nach dieser Methode untersucht werden, wenn der Wasserdampf durch die Entladungsrohre geleitet wird. H. POHL.

Für die Wasserbestimmungen nach dem KARL-FISCHER-Verfahren entwickelt H. A. FREDIANI¹ einen Apparat, der die Titrationen unter Zuhilfenahme des „Dead-stop“-Prinzipes automatisch durchzuführen gestattet (Beckman-Aquameter). Eine Bestimmung, die auch von ungeschulten Kräften ausgeführt werden kann, erfordert etwa 1—3 min. Der Endpunkt macht sich durch ein Absinken des Stroms unter 50 μA bemerkbar, wobei ein Glockenzeichen ausgelöst wird und ein Lämpchen aufleuchtet. In der Originalarbeit sind das Schaltschema und sonstige Einzelheiten ausführlich beschrieben. H. ZELLNER.

Die Verfahren zur photometrischen Mikrobestimmung von Bor auf Grund der Farbänderungen von Chinalizarin, Chromotrop 2 B oder Carmin lassen sich nach G. MARTIN und M. MAËS² dadurch verbessern, daß man an Stelle der schwer wasserfrei zu erhaltenden konzentrierten Schwefelsäure³ ein Gemisch von Eisessig und

¹ Analyt. Chemistry **24**, 1126—1128 (1952). Merck & Co. Inc., Rahway, N. J. (USA).

² Bull. Soc. chim. biol. (Paris) **34**, 1178—1182 (1952). Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris.

³ Vgl. K. C. BERGER und E. TRUOG, Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **11**, 540 (1939); C. M. AUSTIN und J. S. MCHARGUE, J. Assoc. off. agric. Chemists **31**, 427 (1948); J. T. HATCHER und L. V. WILCOX, Analyt. Chemistry **22**, 567 (1950); vgl. diese Z. **134**, 61 (1951/52).

Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel anwendet. Bor bewirkt eine starke Entfärbung dieser Lösung, während im Leerversuch nur eine geringe Farbschwächung eintritt.—*Ausführung.* Je 25 mg Chinalizarin, Chromotrop 2 B oder Carmin löst man in 100 ml Schwefelsäure (1.84) und verdünnt mit Eisessig auf 200 ml. Zu steigenden Mengen Bortestlösung (0—5 μ g B 20 ml 85%iger Essigsäure) werden in 20 ml-Kölbchen je 2 ml der Farbstofflösungen gegeben, nach 10 min setzt man tropfenweise unter Umschütteln 7 ml eines Gemisches gleicher Volumteile Eisessig und Essigsäureanhydrid zu und führt nach 15 min Wartezeit die Messungen bei einem geeigneten Filter gegen einen Blindansatz aus. Gleichzeitig wurden die entsprechenden Ansätze nach den Methoden von BERGER und TRUOG, von AUSTIN und MCHARGUE und von HATCHER und WILCOX¹ gemacht und ebenfalls gemessen. Bei der Chinalizarin- und Carminmethode wird am besten mit Grünfilter, bei der Chromotropmethode mit Gelbfilter gemessen. Die höchsten Meßwerte bei Anwesenheit von 5 μ g Bor gab die *modifizierte* Chromotrop 2 B-Methode. Sie ist etwa so empfindlich wie die α - α' -Dianthrimid-Methode nach G. H. ELLIS, E. G. ZOOK und O. BAUDISCH², auf die sich das vorgeschlagene Lösungsmittel wegen der ungenügenden Löslichkeit des Farbstoffes nicht anwenden läßt. Die Spezifität gegenüber dem bekannten Verfahren bei den Störelementen As, Ge, sowie Be, Ti, V, und oxydierenden Stoffen ist die gleiche. Die neue Arbeitsweise ist aber wegen ihrer Einfachheit und Schnelligkeit den anderen Verfahren vorzuziehen. H. POHL.

Zur Bestimmung von Aluminium in Gegenwart großer Mengen Eisen ist nach eingehenden Versuchen von R. A. HUMMEL und E. B. SANDELL³ das Verfahren von C. MAYR und A. GEBAUER⁴ sehr gut geeignet. Es beruht auf der Fällung des Aluminiums mit Ammoniak, wobei das Eisen nach Reduktion mit schwefliger Säure durch Thioglykolsäure in Lösung gehalten wird. Kleine Mengen Eisen (einige Hundertstel oder Zehntel mg) werden vom Aluminiumhydroxydniederschlag auch nach dem Auswaschen zurückgehalten. Doch können bis zu 40 mg Al_2O_3 mit befriedigender Genauigkeit von der äquivalenten Menge Eisen in einer Fällung getrennt werden. Bei größeren Mengen Aluminium ist doppelte Fällung notwendig. Bis zu 10 mg Al_2O_3 können in einer Fällung von 0,15 g Fe_2O_3 getrennt werden. Bis zu 5 g NH_4NO_3 , bis zu 0,1 g CaO oder MgO, 0,01 g P_2O_5 , 0,005 g MnO bewirken keine vermehrte Mitfällung von Eisen (durch Oxydation). Durch einen Aluminiumüberschuß wird P_2O_5 quantitativ mitgefällt, ebenso fällt Titan quantitativ mit dem Aluminium, so daß dieses aus der Differenz berechnet werden kann. Für die Eisenbestimmung ist das Filtrat des Aluminiumniederschlages schlecht geeignet. Man bestimmt Eisen zweckmäßig in einer besonderen Probe. Bei Durchführung der Aluminium-Eisentrennung, die im wesentlichen nach der Arbeitsvorschrift von MAYR und GEBAUER⁴ erfolgt, ist darauf zu achten, daß das Filtrieren und Waschen des $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Niederschlages so rasch als möglich erfolgt und daß auch längere Digestion des Aluminiumniederschlages wegen Gefahr der Zersetzung der Thioglykolsäure unter Sulfidbildung (Fällung von FeS) unterbleiben soll. Die Waschwässer sollen Thioglykolsäure und auch Ammoniumhydrogensulfid enthalten (1 g NH_4Cl , 1 ml Thioglykolsäure, 2 ml 45%ige Ammoniumhydrogensulfidlösung in 100 ml Wasser, mit Ammoniak gegen Methylrot neutralisiert). H. SCHMIDT.

¹ Vgl. Fußnote ³ auf S. 142.

² Analyt. Chemistry **21**, 1345 (1949); vgl. diese Z. **131**, 370 (1950).

³ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 308—312 (1952). Univ. Minneapolis, Minnesota (USA).

⁴ Diese Z. **113**, 200 (1938).

Die Trennung des Praseodyms von Lanthan gelingt nach L. L. QUILL und M. L. SALUTSKY¹ durch Fällung der Carbonate aus *homogener Lösung*² beim Erhitzen mit *Trichloressigsäure*. Das Trichloracetat-Ion zerfällt in der Wärme unter Bildung von CHCl_3 , das entweicht, von Kohlensäure und von Carbonat-Ion, das die Metalle in der Reihenfolge der Löslichkeit ihrer Carbonate fällt: $2 \text{ Me} (\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}_2)_3 + 3 \text{ HOH} \rightarrow 3 \text{ CO}_2 + 6 \text{ CHCl}_3 + \text{Me}_2(\text{CO}_3)_3$. Für die Trennung werden 2 Arbeitsweisen angewendet: A. Die Mischung Praseodym- und Lanthanoxyd wird in der berechneten Menge oder in einem kleinen Überschuß heißer 25%iger Trichloressigsäurelösung gelöst. Man verdünnt mit Wasser bis zu einer Oxydkonzentration von etwa 10 g je l und erhitzt unter ständigem Rühren auf 90° C; diese Temperatur wird nach dem Auftreten von Trübungen noch 20 min gehalten. Nach Abkühlen im Eisbad wird der Niederschlag (etwa 30% der ursprünglichen Menge) abfiltriert und mit wenig Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird nun für weitere 30 min auf 90° C erhitzt und nach dem Abkühlen die zweite 30%-Fraktion abfiltriert. Im Filtrat wird die Restmenge der seltenen Erden mit Oxalsäure zurückgewonnen. Die einzelnen Fraktionen können dann durch wiederholte Unfällungen weiter gereinigt werden. — B. Praseodym- und Lanthanoxyd werden in 25%iger Trichloressigsäure gelöst, die Lösung bis zu einer Konzentration von 25 g je l mit Wasser verdünnt und 2 Std unter ständigem Rühren auf 90° C erhitzt, wobei der größte Teil des Materials fällt. Der abfiltrierte Niederschlag wird in wenig 5%iger Trichloressigsäure gelöst und die Lösung wieder 2 Std auf 90° C erhitzt. Dieser Vorgang von Fällen, Auflösen und Wiederausfällung wird solange wiederholt, bis die gewünschte Reinheit erreicht ist. — Während Verfahren A sich besser eignet für die Konzentration geringer Mengen Praseodym aus Proben mit weniger als 80% Praseodym, wird Verfahren B dann vorgeschlagen, wenn in der Probe mehr als 80% Praseodym vorhanden sind. Die Anreicherung je Stufe ist hier zwar geringer, der Hauptteil der Probe bleibt jedoch zusammen und man kommt schließlich zu fast reinem Praseodym. — Die mit Trichloracetat durchgeführte fraktionierte Ausfällung der seltenen Erden aus homogenen Lösungen ist ebenfalls anwendbar bei anderen schwierig zu trennenden Mischungen von seltenen Erden, z. B. zur Aufarbeitung von Konzentraten der *Yttrium-Gruppe*.

H. SCHMIDT.

Die Bestimmung kleiner Beimengungen von Zinn in gefällttem Antimonsulfid kann nach P. KARSTEN, H. L. KIES und J. J. WALRAVEN³ turbidimetrisch auf Grund der Fällungsreaktion mit 3-Nitro-4-oxybenzylarsonsäure erfolgen: die Reaktion wurde bereits von B. TOUGARINOFF⁴ zum qualitativen Nachweis von Zinn empfohlen. Als optimale Bedingungen für die Durchführung der Zinnbestimmung wurden ermittelt: Die Lösung soll 1,65 m schwefelsauer sein, es muß ein sehr großer, etwa 60facher Reagensüberschuß angewendet werden, die Trübungsmessung soll 18—20 Std nach Reagenszusatz erfolgen. Das Absorptionsmaximum liegt bei 4240 Å, zur Messung verwenden die Verf. das Objecta-Colorimeter von Dr. E. BLEEKER, Zeist, Holland. Die Reaktion ist weitgehend selektiv. Ag, As, Bi, Cu, Cd, Mo, Zn, Ni, Co, Mn, Al, Cr, Fe^{III}, U, Ce^{III}, Mg, K, NH₄, Pb, Hg stören nicht (die Eigenabsorption der gefärbten Ionen von Cu, Fe^{III}, Co, Ni, Cr, Mo, U ist bei

¹ Analyt. Chemistry **24**, 1453—1455 (1952). Kedzie Chem. Lab., Michigan State College, East Lansing, Mich. (USA).

² Zur Trennung der seltenen Erden durch Fällung aus homogener Lösung vgl. auch H. H. WILLARD und L. GORDON: Analyt. Chemistry **20**, 165 (1948); L. GORDON, R. A. BRANDT, L. L. QUILL und M. L. SALUTSKY: Analyt. Chemistry **23**, 1811 (1951); vgl. diese Z. **130**, 73 (1950); **139**, 45 (1953).

³ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 355—359 (1952). Techn. Univ. Delft.

⁴ Bull. Soc. chim. Belg. **45**, 542 (1936).

der Trübungsmessung abziehen). Zr und TiIV geben mit dem Reagens ebenfalls eine Trübung. Bei Gegenwart von FeIII ist mehr Reagens, etwa die doppelte Menge, nötig. Man kann 0,1–0,2 mg Sn neben der 1000fachen Menge Sb bestimmen. — *Arbeitsvorschrift für die Untersuchung von Sb₂S₃-Niederschlägen.* Man erhitzt 200 mg Niederschlag, der etwa 0,1 mg Sn enthalten soll, in einem 50 ml-ERLENMEYER-Kolben mit 3,2 g konz. Schwefelsäure bis der abgeschiedene Schwefel zu einer Kugel zusammengeschmolzen ist, die man zum Festhaften an der seitlichen Kolbenwand bringt. Man füllt dann den Kolben mit Sauerstoff, erhitzt lokal, bis der Schwefel verbrennt, gibt 1 mg KNO₃ zur Lösung und dampft bis zum Entweichen von H₂SO₄-Nebeln ein. Nach Ergänzung der H₂SO₄-Menge auf das ursprüngliche Gewicht, fugt man 10 ml 30% ige Weinsäurelösung und 16 ml Wasser zu, versetzt mit 4 ml 2% iger Reagenslösung (1 g in 15 ml Methylalkohol gelöst, mit Wasser auf 50 ml verdünnt und filtriert) und mißt am nächsten Morgen in 2,5 cm-Küvette bei 4240 Å. Die Eichkurve wird mit reinem Antimonsulfid aufgestellt, dem bekannte Zinnmengen zugefügt werden. G. DENK.

Ein Verfahren zur Bleibestimmung durch Messung des PbSO₄-Volumens haben R. C. JARNAGIN, J. T. JONES, O. L. WILLBANKS und CH. T. KENNER¹ ausgearbeitet. Der Einfluß verschiedener Faktoren wurde untersucht und führte zu nachstehend angeführter Arbeitsmethode, die 0,5–1 g Pb mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ zu bestimmen gestattet. — *Ausführung.* Man löst 1 g der Probe in 20 ml konzentrierter Salpetersäure, kocht die Stickstoffoxyde weg, gibt so viel HNO₃ dazu, daß die Endkonzentration an HNO₃ 1,5 n wird und verdünnt auf 250 ml in einem Meßkolben. 20 ml dieser Lösung werden mit 2,5 ml Schwefelsäure (1 : 1) versetzt, bis zum Auftreten von SO₃-Nebeln eingedampft, verdünnt, abgekühlt und in einem Zentrifugenglas, das eine Volumenteilung am unteren zur Capillare ausgezogenen Ende trägt, mit 75 ml Wasser versetzt. Jetzt wird 5 min bei 1700 Umdr./min bei konstanter Temperatur zentrifugiert und die Höhe des Niederschlages mit einem Kathetometer bestimmt. Wenn die Probe Sn oder Sb enthält, muß eine entsprechende Eichkurve, die unter den Werten der für Proben ohne diese zusätzlichen Elemente aufgestellten Eichkurve liegt, bei der Auswertung der Ergebnisse der Volumenbestimmung verwendet werden. K. BRODERSEN.

Eine indirekte colorimetrische Bestimmungsmethode von Blei, Wismut und Thallium mit Natriumdiäthylthiocarbaminat wird von V. ŠEDIVEC und V. VAŠÁK² beschrieben. Die farblosen bzw. gelblichen Chloroformauszüge der innerkomplexen Salze der drei untersuchten Metalle werden nach bekannten Verfahren³ in das braune Kupfersalz übergeführt und colorimetriert. In Anwesenheit von Cyanid und Tartrat ist die Bestimmungsmethode für Blei, Wismut und Thallium spezifisch, da sämtliche anderen Metalle maskiert werden. Es gelingt, Pb, Bi und Tl nach einer Eichkurve zu bestimmen, die für Kupfer in Mengen bis zu 500 µg aufgestellt ist. Aus dem Kupferwert können die gesuchten Metalle im Verhältnis der Äquivalentgewichte berechnet werden. Die Eichkurve ist eine Gerade. Man mißt im Photocolorimeter mit Grünfilter vom Durchlässigkeitschwerpunkt bei etwa 535 mµ. — *Arbeitsvorschrift.* In einem Scheidetrichter versetzt man die zu untersuchende Lösung mit 10 ml 10% iger Kaliumnatriumtartratlösung und neutralisiert mit 10% iger Natronlauge gegen Phenolphthalein. Nach Zugabe weiterer 5 ml der

¹ Analyt. Chemistry **24**, 1115–1117 (1952). South. Methodist Univ., Dallas, Tex.

² Chem. Listy **46**, 607 (1952) [Tschechisch]. Univ. Prag.

³ ŠEDIVEC, V., und V. VAŠÁK: Chem. Listy **45**, 435 (1951); VAŠÁK, V., und V. ŠEDIVEC: Chem. Listy **45**, 437 (1951); vgl. diese Z. **137**, 224, 268 (1952/53). — PŘIBIL, R., J. JENÍK und M. KOBROVÁ: Chem. Listy **46**, 603 (1952); vgl. diese Z. **140**, 385 (1953).

Natronlauge werden 10 ml 10% ige Kaliumcyanidlösung, 1 ml der 2% igen Lösung des Reagenses und genau 10 ml Chloroform hinzugefügt. Nach 1—2 min Schütteln wird die abgetrennte und durch ein trockenes Filter filtrierte Chloroformschicht in einem zweiten Scheidetrichter 1 min mit 5% iger Kupfersulfatlösung geschüttelt. Die in Braun verfärbte Chloroformlösung wird colorimetriert. Der Reagensüberschuß verbleibt beim ersten Ausschütteln in der wäßrigen Phase, stört also die weitere Bestimmung nicht.

H. KURTENACKER.

Zur volumetrischen Titanbestimmung mit Eisen(III)-chlorid empfiehlt J. A. RAHM¹ den Ersatz des unbequemen JONES-Reduktors durch die einfache Reduktion mit metallischem Aluminium im Kolben. Die Genauigkeit beträgt $\pm 0,3\%$; die Methode kann mit Vorteil zur Ti-Bestimmung in Pigmenten und Erzen verwendet werden. — *Ausführung.* 0,5 g Pigment oder 0,1—0,2 g TiO_2 werden in einem 500 ml-ERLENMEYER-Weithalskolben mit 25 ml 18 m Schwefelsäure und 25 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ unter Erwärmen gelöst. Nach dem Abkühlen fügt man 130 ml Wasser und 20 ml 12 m Salzsäure dazu, erwärmt bis zum Sieden, setzt 1 g Aluminiummetall zu und verschließt das Gefäß mit einem Gummistopfen, in dem sich ein Glasrohr befindet, das mit seinem anderen Ende in NaHCO_3 -Lösung eintaucht. Wenn alles Aluminium gelöst ist, kühlt man auf unter 60°C ab, setzt 2 ml 45% ige KSCN -Lösung zu und titriert mit einer 0,0626 m FeCl_3 -Lösung (1 ml $\approx 0,005$ g TiO_2) bis auf schwach orange. Es ist notwendig eine Blindtitration auszuführen, da das zur Reduktion verwendete Aluminium immer Spuren von Sn und Ti enthält. Bei Verwendung von 99,8% igem Al beträgt der Blindwert 0,05—0,3 ml der Eisen(III)-chloridlösung je g Aluminium. — *Ausführung bei Erzen.* 0,3—0,5 g feingemahlenes Erz werden mit 30—50 g KHSO_4 aufgeschlossen, die erstarrte Schmelze wird in 180 ml 20% iger Schwefelsäure gelöst. Nach Zufügen von 30 ml konzentrierter Salzsäure verfährt man wie oben beschrieben.

K. BRODERSEN.

Kleine Mengen Zirkonium bestimmen R. E. OESPER, R. A. DUNLEAVY und J. J. KLINGENBERG² verhältnismäßig schnell durch Vergleich der Farbenintensitäten von Tüpfelreaktionen, wobei *m*-Azo- β -naphtholmandelsäure (Herstellung siehe Original) als Reagens Verwendung findet und unter Anlehnung an H. YAGODA³ die Arbeitsweise von F. FEIGL⁴ angewandt wird. Zur Herstellung der Farbflecken verwendet man Lösungen, die in bezug auf Salzsäure 2 n sind und in 0,05 ml 0—10 μg Zr enthalten. Fe, Al, Sn, Cu, Ba, Ca, Bi, Sb, Ce, Th, Ti, Cr, Cd und Mg stören nicht, wenn auf 10 μg Zr bis zu 100 μg Fremdelement zugegen sind, ebenso sind Schwefelsäuregehalte bis zu 0,4% ohne Einfluß, lediglich Lösungen mit mehr als 0,01% V beeinträchtigen die Reaktion. — Die Reagenslösung wird hergestellt, indem man 0,05 g *m*-Azo- β -naphtholmandelsäure mit 15 ml Methanol etwa 15 min am Rückflußkühler kocht und nach Abkühlen filtriert. Man bringt 0,05 ml Reagenslösung auf einen begrenzten Flecken Tüfelpapier (YAGODA, S & S No. 211-Y), welches in eine kleine Saugapparatur (umfassend GOOCH-Tiegel und Papierhaltevorrichtung) eingespannt ist. 0,05 ml der zu untersuchenden Lösung werden dann ebenfalls auf die begrenzte Fläche pipettiert. Nach 15 min wird die überschüssige Lösung durch den Flecken abgesaugt, eventuell verbleibende Flüssigkeitsreste werden mit Filterpapier entfernt. Dann wird das Papier bei 60°C im Luftstrom getrocknet (5 min) und anschließend wird der Reagensüberschuß dadurch

¹ Analyt. Chemistry **24**, 1832—1833 (1952). Titanium Div. National Lead Co., St. Louis, Mo. (USA).

² Analyt. Chemistry **24**, 1492—1494 (1952). Univ. of Cincinnati und Xavier Univ., Cincinnati, Ohio (USA).

³ Ind. Eng. Chem., anal. Edit. **9**, 79 (1937); vgl. diese Z. **120**, 95 (1940).

⁴ F. FEIGL, Manual of Spot Tests, S. 251. New York, Academic Press 1943.

entfernt, daß das Papier 5 min in 50 ml heißem Methanol in einem bedeckten 100-ml-Becherglas eingeweicht wird. Danach wird das Papier mit 50 ml warmem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Intensität der Flecken wird im reflektierten Licht mit einer Standardskala (umfassend 11 Farbflecke) verglichen, die man auf die gleiche Art mit Lösungen von 0–10 μg Zr in 0,05 ml 2 n Salzsäure herstellt. Weniger als 1 μg Zr kann so nachgewiesen werden, die Menge Zr auf einem Flecken wird mit einer Genauigkeit von 0,25 μg abgeschätzt. Die Zr-Bestimmung in 3 technischen Produkten (Fe-Al-Zr-Legierung, Zirkonsulfatlösung und ein niedriglegierter Cr-Stahl) ergab eine sehr gute Annäherung der Schätzwerte an die mit Hilfe gravimetrischer Methoden gefundenen Werte. H. SCHMIDT.

Ein neues Bestimmungsverfahren von Thorium geben G. S. DESHMUKH und J. XAVIER¹ an. Von den untersuchten Fällungsmitteln *Stearinsäure*, *Pyrogallol* und *m-Oxybenzoesäure* fanden sie hauptsächlich das letzte geeignet, da die ersten zwar in reinen Thoriumlösungen bei pH 3,5 (Stearinsäure) bzw. pH 4–5 (Pyrogallolcarbon-säure) genaue Resultate geben, aber in Mischlösungen zur Mitfällung von Cer und anderen seltenen Erden führen. Durch genügenden Zusatz von Ammoniumacetat zur m-Oxybenzoesäure und bei passendem pH -Wert läßt sich in diesem Falle Thorium aus dem Monazitsand vollständig frei von Cer(III) mit nur einem Fehler von höchstens 0,5% bestimmen. — *Arbeitsweise*. Man bringt 10 ml der zu prüfenden Lösung mit Ammoniumacetatlösung auf pH 5,5–6,0 und fällt mit einer heißgesättigten wäßrigen Lösung von m-Oxybenzoesäure das Thorium als weißen Niederschlag. Nach ungefähr 1stündigem Kochen läßt man 15–20 min absetzen, filtriert dann, wäscht einige Male mit heißem Wasser, trocknet, glüht und wägt als ThO_2 . H. ZELLNER.

Hyponitrit, α -Oxyhyponitrit, Nitrit und Nitrat stören sich in ihren Nachweis- und Bestimmungsmethoden sehr. Am geeignetsten erscheint nach C. C. ADDISON, G. A. GAMLEN und R. THOMPSON² ihre Bestimmung durch Messung der U.V.-Absorption. Zunächst wurden die Absorptionskurven (1 cm-Zelle) für alkalische Lösungen von Hyponitrit und α -Oxyhyponitrit mit den Wellenlängen 220–370 $m\mu$ aufgenommen. Hyponitrit ($\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$), hat ein Absorptionsmaximum bei der Wellenlänge 248 $m\mu$ mit $\log \epsilon_{\text{max}} = 3,60$. Die Lösungen in 1 n Natronlauge sind im Dunkeln tagelang haltbar. Das Oxyhyponitrit ($\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$) existiert je nach seiner Darstellung in zwei verschiedenen Formen. Die Lösungen sind unbeständig, werden aber durch Alkali stabilisiert. An der Luft oxydieren sie sich rasch zu Nitrit. — Um ein Gemisch aus Hyponitrit, Nitrit und Nitrat zu analysieren, gibt es zwei Möglichkeiten: 1. Die Extinktion ($d\lambda$) ist gegeben durch: $d\lambda = \epsilon_1 C_1 + \epsilon_2 C_2 + \epsilon_3 C_3$. Darin bedeuten C_1, C_2, C_3 die molaren Konzentrationen an Nitrit, Nitrat und Hyponitrit, ϵ_1, ϵ_2 , und ϵ_3 die zugehörigen Extinktionskoeffizienten. C_1 kann direkt mit $\lambda = 365 m\mu$ bestimmt werden, C_2 und C_3 erhält man, indem man d mit verschiedenen Wellenlängen ermittelt: Für 305 $m\mu$ ist $\epsilon_1 = 9,43$, $\epsilon_2 = 6,95$, $\epsilon_3 = 28,6$; für 320 $m\mu$ ist $\epsilon_1 = 11,1$, $\epsilon_2 = 3,67$, $\epsilon_3 = 7,10$ und für ϵ_1 erhält man bei 365 $m\mu$ den Wert 21,7. — 2. $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ zersetzt sich, besonders beim Kochen, nach: $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{N}_2\text{O}$. Der Nitritgehalt kann direkt mit $\lambda = 365 m\mu$ gemessen werden. Dann wird die Extinktion für $\lambda = 305 m\mu$ vor und nach der Zersetzung von Hyponitrit bestimmt. — Der Wert für Hyponitrit spricht dafür, daß eine N : N-Bindung vorliegt. G. DENK.

Für Reihenbestimmungen hoher Nitratgehalte in festen Stoffen ist nach J. M. KOMARMY, W. J. BROACH und M. K. TESTERMAN³ die *photometrische Phenoldisulfo-*

¹ J. Indian chem. Soc. **29**, 911–914 (1952). Hindu Univ., Benares (Indien).

² J. chem. Soc. (London) **1952**, 338–345. Univ. Nottingham (England).

³ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 349–354 (1952). Univ. of Arkansas, Fayetteville, Ark. (USA).

säuremethode geeignet, für welche folgende Arbeitsvorschrift gegeben wird: Eine getrocknete Probe, die maximal 0,1 g Nitrat-Ionen enthalten kann, wird mindestens 30 min lang mit 20 ml Phenoldisulfonsäure unter Rühren digeriert (25,0 g reinstes, frisch destilliertes Phenol werden mit 150 ml konz. H_2SO_4 gelöst, dann setzt man 75 ml rauchende H_2SO_4 zu und erhitzt unter Rühren 2 Std bei 100°C). Dann verdünnt man auf etwa 100 ml und fügt solange 12 n Kalilauge zu, bis sich die volle Farbe entwickelt hat, danach füllt man mit Wasser auf 1 l auf. Aliquote Teile dieser Lösung werden auf 50 ml verdünnt und in einer 12 mm-Küvette gegen Blindansatz bei Blaufilter (380–430 m μ) im Klett-Summerson-Colorimeter gemessen. Das Absorptionsmaximum wurde im Spektralphotometer mit 410 m μ ermittelt, bei dem auch von 0–0,5 mg NO_3^- /50 ml das LAMBERT-BEERSche Gesetz erfüllt ist. Die Eichkurve wird mit Testlösung aus getrocknetem Bleinitrat (1 ml = 0,1 mg NO_3^-) unter den gleichen Bedingungen aufgestellt und reicht von 0–0,5 mg NO_3^- /50 ml. Sie zeigt bei dem verwendeten Gerät eine scheinbare Abweichung vom LAMBERT-BEERSchen Gesetz. Es wird darum eine Formel angegeben, mit der diese Abweichung korrigiert werden kann. Die Farbe des gelben Komplexes ist etwa 30 min konstant. Die Kontrolle der Kurve mit Kaliumnitrat- und Bleinitratproben ergibt einen mittleren Fehler vom Sollwert von $\pm 1\%$. Proben, die hydratischen und hydroxydischen Charakter haben, können nach dieser Methode nicht untersucht werden. Über andere Einflüsse wird auf die Arbeit von M. J. TARAS¹ verwiesen.

H. POHL.

Das Verfahren der colorimetrischen Nitratbestimmung nach A. C. HOLLER und R. V. HUCH² wurde von E. BOVALINI und ADRIANA CASINI³ eingehend geprüft. Die Verfasser erhielten gute Resultate. Der Einfluß von Fremd-Ionen wurde übereinstimmend mit HOLLER und HUCH gefunden. Für *organische Nitrite* und *Nitrosoverbindungen* ist das Verfahren nicht anwendbar.

H. FREYTAG.

Eine spektrophotometrische Methode zur Mikrobestimmung von Phosphit auf Grund der Oxydation mit Jodlösung wird von C. VERMEIL⁴ beschrieben. Zunächst wird festgestellt, daß die *Farbintensität einer Jodlösung*, die 1–10% Kaliumjodid enthält, bei pH 2–4 im Bereich von 1–10 bzw. 1–50 μg J/ml dem BEERSchen Gesetz folgt, wenn man bei den Wellenlängen der Absorptionsmaxima (352 m μ bzw. 410 m μ) mißt. — *Phosphitbestimmung*. Eine entsprechende Menge der zu untersuchenden Dinatriumphosphitlösung (mit einem P-Gehalt von 10–30 μg) wird mit 5 ml Pufferlösung (pH 8–9) [20 g H_3BO_3 und 150 g konz. NH_4OH -Lösung auf 1 l H_2O] versetzt, eine genau abgemessene Menge der $5 \cdot 10^{-4}$ n Jodlösung zugegeben und 15 min stehen gelassen. Ein 20facher Überschuß an Jodlösung ist am günstigsten und muß durch eine Vorprobe festgestellt werden. Man stellt dann mit Salzsäure auf pH = 3 ein, versetzt mit 5 ml 20% iger KJ-Lösung, füllt auf 50 ml auf und ermittelt nach dem Umschütteln die Absorption bei 352 bzw. 410 m μ . Durch Differenzbildung wird die durch das Phosphit verbrauchte Jodmenge errechnet. Die Fehlergrenze wird bei Phosphormengen von 1–30 μg mit weniger als 1 μg angegeben. Da die Reaktion nicht spezifisch ist, kann bei Anwesenheit anderer, durch Jodlösung oxydierbarer Stoffe der Fehler leicht größer werden.

H. POHL.

Die volumetrische Bestimmung von Hypophosphat-Ionen kann nach TH. MOELLER und GLADYS H. QUINTY⁵ auf die Oxydation mit Cer(IV)-salz gegründet

¹ Analyt. Chemistry **22**, 1020 (1950); vgl. diese Z. **134**, 59 (1951/52).

² Analyt. Chemistry **21**, 1385 (1949); vgl. diese Z. **131**, 376 (1950).

³ Ann. Chimica **42**, 737–740 (1952). Univ. Siena (Italien).

⁴ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 191–195 (1952). Inst. du Radium, Paris.

⁵ Analyt. Chemistry **24**, 1354–1355 (1952). Noyes Chem. Lab., Univ. Urbana, Illinois (USA).

werden. Andere oxydierbare Ionen, z. B. Hypophosphit oder Phosphit dürfen nicht zugegen sein. Die Methode ist einfach, schnell und genau. 5 ml einer etwa 0,025 m Lösung von $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_6$ werden mit 10 ml einer 0,1 n Ammoniumcer(IV)-nitratlösung und 5 ml Salpetersäure (D 1,42) erhitzt, bis der zunächst ausfallende braune Niederschlag wieder gelöst ist. Eventuell muß dabei gekocht und noch mehr HNO_3 zugegeben werden. Nach dem Abkühlen wird so viel HNO_3 hinzugefügt, daß sich ein etwa gebildeter feindisperser Niederschlag von Cerphosphat wieder auflöst. Der Überschuß von Ce^{IV} wird unter Zusatz einer Spur OsO_4 potentiometrisch mit 0,1 n Arsenitlösung zurücktitriert. Die Menge an Hypophosphat errechnet sich nach der Gleichung: $\text{P}_2\text{O}_6^{4-} + 2\text{Ce}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{PO}_4^{3-} + 2\text{Ce}^{3+} + 4\text{H}^+$. G. DENK.

Die Chrombestimmung durch Oxydation mit Perchlorsäure kann nach S. LYNN und D. M. MASON¹ durch Zusatz von Silbernitrat verbessert werden. Man erreicht quantitative Überführung in Dichromat, ohne daß die Versuchsbedingungen in Bezug auf Acidität, Temperatur, Zeit in so engen Grenzen gehalten werden müßten wie bei Abwesenheit des Katalysators. 0,1–10 mg Cr^{+++} können nach erfolgter Oxydation noch auf 0,5% genau jodometrisch bestimmt werden. — *Ausführung:* Zu 5 ml einer salpetersauren Chrom(III)-Lösung, die bis 10 mg Cr^{+++} enthalten soll, gibt man in einem 125 ml-ERLENMEYER-Schliffkolben 1 ml einer Regenslösung, die aus 2 Teilen 72%iger Perchlorsäure, 1 Teil 98%iger Schwefelsäure und 1 Teil 0,2 m AgNO_3 -Lösung hergestellt wurde. Bei 200–220° C wird nun bis auf etwa 1 ml und Auftreten weißer Nebel eingedampft, der Kolben verschlossen, abgekühlt, der Inhalt bei 25° C auf 70 ml verdünnt, wobei AgCl ausfällt, wieder auf 20 ml eingedampft (dabei entweicht Cl_2) und nach dem Abkühlen wieder auf 50 ml verdünnt. Die Lösung soll 0,2–0,4 n an H^+ sein. Nach dem Zugeben von KJ wird das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung titriert. Die Silberjodidfällung beeinflußt die Endpunktserkennung mit Jodstärke nicht.

K. BRODERSEN.

Für die Fluorbestimmung durch Destillation als H_2SiF_6 haben G. PIETZKA und P. EHRLICH² eine Apparatur entwickelt, die diese Destillation unter Kreislaufführung des Wassers vornimmt und so das Problem der unbeaufsichtigten Destillation löst. Die Apparatur (Abb. 1) besteht aus einem Destillationskolben mit

angeschlossenem Schlangenkühler. Die Vorlage dient gleichzeitig als Entwicklungsgefäß für Wasserdampf, der in den in einem Heizbad aus Anisol (Kp 154° C) bzw. Isoamyläther (Kp 172° C) stehenden Destillationskolben eingeleitet wird. Oberhalb des Destillationskolbens ist eine Silberdrahtspirale im Dampfstrom befestigt,

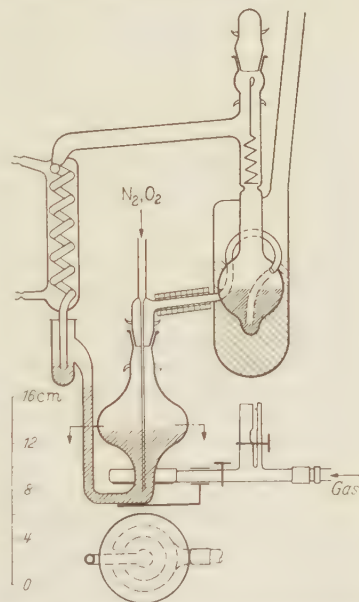


Abb. 1. Apparat zur Destillation von H_2SiF_6 unter Kreislaufführung des Wassers nach PIETZKA und EHRLICH.

¹ Analyt. Chemistry **24**, 1855 (1952). California Inst. Techn., Pasadena, Calif.

² Angew. Chem. **65**, 131–135 (1953). Techn. Hochschule Hannover und Riedel de Haen A.G., Seelze b. Hann.

die ein Mitreißen von H_2SO_4 verhindert. Zum Erreichen eines gleichmäßigen Siedens wird ein schwacher Gasstrom durch die Vorlage eingeleitet. Weitere Einzelheiten der Apparatur sind aus der Abbildung zu ersehen.

Ausführung der Destillation. Die zu untersuchende Probe soll möglichst nur bis zu 5 mg Fluor enthalten. Im Destillationskolben wird die Probe mit 20–25 ml H_2SO_4 (D 1,56) bzw. H_3PO_4 (D 1,69) versetzt. Im Überlaufbecher und in der Vorlage befinden sich etwa 35–40 ml Wasser, die in beiden Gefäßen für zu erwartende 10 mg F mit je 3 Tropfen einer 5 n Na_2SiO_3 -Lösung versetzt wurden. Man destilliert nun mit einer Geschwindigkeit von 4–5 ml/min aus phosphorsaurer Lösung bei 172°C , aus schwefelsaurer Lösung bei 154°C . Nach etwa 20–40 min ist die Destillation beendet. Bei Anwesenheit von Al, Ti und Zr, die mit Fluor Komplexe bilden können, destilliert man bei 188°C mit Dekalin als Heizbadflüssigkeit aus phosphorsaurer Lösung. Nunmehr kann man in der Vorlage die maßanalytische Fluorbestimmung vornehmen.

Ausführung der Titration. Bei Mengen von 0,2–2 mg F werden 35–40 ml Destillat mit 0,1 n Salz- oder Salpetersäure auf pH 3,5–4 gebracht, 10 ml 2%ige Stärkelösung und 5 ml Pufferlösung (24 ml n Essigsäure + 1 ml n NaCH_3COO) werden zugefügt, die Lösung wird auf 50 ml aufgefüllt und mit etwa 0,01 n Thoriumnitratlösung, die gegen Na_2SiF_6 eingestellt wurde, titriert. Zur Festlegung des Farbtones im Umschlagsgebiet des Indicators (Alizarinfarblack¹) kann man eine Mischungslösung aus CoSO_4 und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ als Vergleichsstandard verwenden. Bei Mengen über 2 mg F verwendet man die argentometrische Bestimmung des Broms nach der Fällung des PbBrF^2 (Genauigkeit $\pm 0,5\%$). Diese Methode kann auch als *Schnellmethode* wie folgt ausgeführt werden: 50 ml abgekühltes Destillat werden mit n Salpetersäure auf pH 3,2–3,4 gebracht. Unter ständigem Rühren werden 1,3 ml 0,8 n KBr-Lösung, tropfenweise 2,5 ml 1,6 n $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung und nach 1 min wiederum 2,5 ml 0,8 n KBr-Lösung zugesetzt. Nach einer weiteren Minute wird zur Vervollständigung der Fällung der pH -Wert mit 15%iger Natriumacetatlösung wieder auf 3,5–3,7 gebracht, 3 min gewartet und dann wird durch eine G 3-Fritte filtriert. Man wäscht mit 2–3 ml Wasser, anschließend 3 mal mit je 4 ml gesättigter PbBrF -Lösung und bringt den Tiegel dann in das verwendete Becherglas wieder zurück. Im Becherglas überschichtet man den Tiegel mit Wasser, versetzt mit einer überschüssigen Menge eingestellter 0,05 n AgNO_3 -Lösung sowie 4 ml halbkonzentrierter Salpetersäure und titriert schließlich die überschüssige Menge AgNO_3 mit 0,05 n NH_4SCN -Lösung nach VOLHARD zurück. 1 ml 0,05 n AgNO_3 -Lösung entspricht 0,95 mg F. Die Genauigkeit beträgt $\pm 0,5$ bis $\pm 1,5\%$.

K. BRODERSEN.

Ein Verfahren der Mikrobestimmung von Bromiden gründen M. PERONNET und S. ROCQUES³ auf die Überführung von Phenolrot in die Tetrabromverbindung (Bromphenolblau) durch das mit Chloramin T freigesetzte Brom. Die Bildung von Bromphenolblau erfolgt rasch und nahezu quantitativ, wenn das Gewichtsverhältnis von Phenolrot zu dem freigesetzten Brom etwa gleich 1,2 ist (das theoretische Verhältnis ist 1,1). Zur Durchführung der Bestimmung verwenden die Verfasser das Verfahren der colorimetrischen Titration. Es besteht darin, daß man kleine Anteile der Maßflüssigkeit (Phenolrotlösung) der mit Oxydationsmittel versetzten Bromidlösung zufügt, bis die im Photocolorimeter gemessene optische Dichte einen

¹ Handbuch der anal. Chem. Bd. VIIa, S. 201ff. — GERICKE, S., u. B. KURMIES: Diese Z. **132**, 335 (1951).

² EHRICH, P., u. G. PIETZKA: Diese Z. **133**, 84 (1951).

³ Ann. Falsificat. Fraudes **45**, 347–354 (1952). École d'appl. Val-de-Grâce (Frankreich).

konstanten Wert erreicht. Man arbeitet bei pH 4,6—4,8, wo Bromphenolblau blau, Phenolrot gelb gefärbt ist. Gemessen wird mit Gelbfilter (Schwerpunkt etwa $580 m\mu$), wobei die gelbe Farbe der Maßflüssigkeit nicht stört. Das Oxydationsmittel (Chloramin T) darf jeweils nur in kleinen Anteilen zugesetzt werden, damit das oben angegebene Gewichtsverhältnis von Phenolrot zu freigesetztem Brom eingehalten werden kann. Störend wirken Ammoniumsalze, Stickstoffverbindungen verschiedener Art, darunter auch Cyanide, ferner Jodide, Silberspuren usw. Chlor-Ion stört nicht. — *Ausführung.* Chloramin T-Lösungen: Man löst täglich frisch 0,20 g Chloramin T in Wasser zu 100 ml (Lösung A) und erhält daraus durch Verdünnen auf das doppelte Volumen Lösung B. 1 Tropfen A macht sofort $10 \mu g$ Brom frei. 1 Tropfen B $5 \mu g$ Phenolrotlösungen: Lösung P enthält 0,24 g Phenolrot, 24 ml n Natronlauge und Wasser auf 1000 ml. Durch Verdünnen auf das doppelte Volumen erhält man Lösung Q, auf das fünffache Volumen Lösung R. Je ein Tropfen P bindet $10 \mu g$, 1 Tropfen Q $5 \mu g$, 1 Tropfen R $2 \mu g$ Brom. — 15 ml der zu untersuchenden Lösung, enthaltend 15—450 μg Brom in Form von Bromiden werden in 3 Teile zu 5 ml auf 3 Küvetten verteilt, mit n Natronlauge oder n Salzsäure gegen 1 Tropfen Lösung P neutralisiert und dann mit je 2 ml Pufferlösung (30 ml Eisessig, 68 g kristallisiertes Natriumacetat, Wasser auf 1000 ml) versetzt. Dann fügt man zur Lösung in der ersten Küvette 1 Tropfen Oxydationslösung A und mißt die Blaufärbung. Bei wechselweiser Zugabe von je 1 Tropfen der Lösungen P und A verfährt man unter jedesmaliger Messung weiter, bis die Farbintensität nicht mehr zunimmt. Die gezählten Tropfen entsprechen der gleichen Zahl von $10 \mu g$ Brom. Der letzte Tropfen ist zum Teil überschüssig. Zur genauen Festlegung des Endpunktes versetzt man die Lösung in der 2. Küvette mit je 1 Tropfen A und P weniger als vorher und beendet die Titration mit den Lösungen B und Q, in der 3. Küvette schließlich beendet man mit Lösung R. Auf diese Art kann der Bromgehalt in etwa 15 min auf $\pm 1 \mu g$ Brom genau festgestellt werden.

H. ZELLNER.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Rhenium in Naturstoffen überprüften S. TRIBALAT, J. PAMM und M. L. JUNGFLEISCH¹ die Rhodanidreaktion des Rheniums und verbesserten das von S. TRIBALAT² früher angegebene Verfahren dadurch, daß nunmehr an Stelle des Farbvergleiches die photometrische Messung der Farbintensität der gelben Lösung des Rheniumkomplexes in Isoamylalkohol empfohlen wird. Das Absorptionsmaximum der Lösung liegt bei 430—440 $m\mu$, die Messung erfolgt daher mit Violettfilter (die Verfasser verwenden das Absorptiometer von Spekker mit Filter Nr. 601). — *Arbeitsgang zur Rheniumbestimmung in Molybdänglanz:* Man schließt 1 g Probe mit konz. Salpetersäure auf, engt anschließend mit Salzsäure ein, um HNO_3 zu vertreiben, neutralisiert die Lösung mit 10n Natronlauge und bringt mit $NaHCO_3$ auf pH 8–9. Darauf wird Tetraphenylarsoniumchlorid zugesetzt (10—20 mg) und die entstandene Perrhenatverbindung 2 mal mit je 10 ml $CHCl_3$ extrahiert. Die vereinigten $CHCl_3$ -Auszüge werden mit $CaCl_2$ getrocknet und zunächst durch ein mit $CHCl_3$ durchfeuchtetes, dann durch ein trocknes Filter filtriert, um jede Spur wäßriger, molybdänhaltiger Lösung zu entfernen. Die Chloroformlösung wird in einer kleinen Schale bis auf 1 ml eingedampft und in ein Meßkölbchen übergeführt, wobei die Schale mit Äther nachgewaschen wird. Durch Einblasen von Luft wird der Äther aus dem Kolben bis auf 1,5 ml verdampft. Man schüttelt anschließend energisch mit 0,2 ml konz. Salzsäure und führt hierauf die Rhodanidreaktion durch, wobei die gelbe Rheniumverbindung mit Isoamylalkohol

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 142—148 (1952). Fac. des Sciences, Paris.

² Anal. chim. Acta (Amsterdam) **3**, 113 (1949); vgl. diese Z. **130**, 441 (1949/50). — Vgl. dazu auch W. GEILMANN und H. BODE, diese Z. **128**, 489 (1948).

extrahiert wird. Die bei einem Mo-Glanz erhaltenen Ergebnisse stimmen vorzüglich überein. Der gefundene Gehalt beträgt $8,65 \cdot 10^{-5} \text{ g Re/g}^1$. W. GEILMANN.

Die vorstehende Bestimmungsmethode kann nach J. M. BEESTON und J. R. LEWIS² dadurch verbessert werden, daß man das Eindampfen der Chloroformlösung (das eine Fehlerquelle bildet) unterläßt. Dies kann geschehen, wenn man zum darauffolgenden Ausschütteln statt konzentrierter Salzsäure 6 n Salzsäure verwendet. *Ausführung.* 20 ml Probelösung mit max. 100 μg Re, die man durch Aufschluß mit NaOH und Na_2O_2 und entsprechende Verdünnung herstellt, werden in einem Scheidetrichter mit konzentrierter Salzsäure versetzt, bis die Lösung daran etwa 0,3 m ist und dann mit Schwefelsäure neutralisiert, bis die Sulfatkonzentration etwa 1 m ist. Durch Zugabe von Natriumhydrogencarbonat stellt man den pH-Wert auf 8—9 ein, fügt 1 ml 0,05 m wäßrige Tetraphenylarsinchloridlösung zu und extrahiert die Lösung durch 2 min langes Schütteln mit 8 ml Chloroform. Der Extrakt wird in ein Becherglas, das etwa 0,5 g wasserfreies, pulverisiertes Calciumchlorid enthält, gegeben, um die mitextrahierte, wäßrige Molybdänlösung zu entfernen. Man schwenkt das Becherglas mit dem Extrakt aus und filtriert durch einen Trichter, der mit etwas Glaswolle gestopft ist und auf die etwa 0,5 g pulverisiertes, wasserfreies Calciumchlorid gegeben wurde, in einen anderen Scheidetrichter. Der erste Scheidetrichter wird mit je 2 Portionen zu 4 ml Chloroform ausgespült und diese Extrakte werden, wie beschrieben, in den zweiten Scheidetrichter filtriert. Die vereinigten Extrakte schüttelt man 20 sec mit 20 ml 6 n Salzsäure, fügt 1 ml 20%ige Natriumthiocyanatlösung zu, schüttelt 5 sec, versetzt mit 1 ml 35%iger Zinn(II)-chloridlösung, schüttelt wieder 5 sec und läßt dann 30 min stehen. Nun gibt man 8 ml Isoamylalkohol zu und schüttelt 20 sec. Der gelbrote Chloroformamylalkoholextrakt wird in einen 25 ml-Meßkolben abgelassen, der Scheidetrichter mit Chloroform-Amylalkoholgemisch nachgespült und damit bis zur Marke aufgefüllt. Sollte der Extrakt durch Wasser getrübt sein, zentrifugiert man 1 min und bestimmt die Absorption der klaren Lösung gegen einen Chemikalienblindansatz bei 430 $m\mu$. Die Eichkurve wird mit Rheniumtestlösung (0—100 μg) unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. Der Fehler bei der Bestimmung von 10—100 μg Re lag max. bei $\pm 10\%$ des Sollwertes. Vergleichsanalysen von Erzproben zwischen der von E. E. MALOFF und M. G. WHITE³ und der beschriebenen Methode zeigten gute Übereinstimmung. Die Fehlergrenze war bei letzterer etwas niedriger. Die Chloridkonzentration von 0,3 m ist einzuhalten, um Rheniumverluste durch Absorption an Calciumchlorid, das zur Trocknung des Chloroformextraktes benötigt wird, zu vermeiden. H. POHL.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Die qualitative Analyse in der organischen Chemie wird in ihrer Bedeutung von R. PALLAUD⁴ an einigen besonderen Beispielen umrissen. Vor allem wäre stets zu berücksichtigen, daß der Nachweis von Ionen mit organischen Verbindungen bzw. mit ihren funktionellen Gruppen auch umgekehrt ausgeführt werden kann, nämlich

¹ Ob das Verfahren für Untersuchung technischer Produkte in dieser Form allgemein verwendbar ist, steht dahin. (Anmerk. des Ref.)

² *Analyt. Chemistry* **25**, 651—653 (1953). Univ. of Utah, Salt Lake City, Utah (USA).

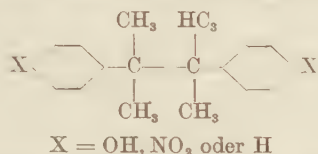
³ *Analyt. Chemistry* **23**, 497 (1951); vgl. diese Z. **135**, 439 (1952).

⁴ *Chim. analytique* **34**, 194—199 (1952).

daß diese Verbindungen sich mittels der gleichen Ionen nachweisen lassen. Nach Ansicht des Verf. müßte eine Kommission von Spezialisten organisiert werden, die sich mit der Sammlung aller veröffentlichten Nachweisreaktionen befaßt und jährlich darüber berichtet.

H. FREYTAG.

Über eine Anomalie bei der ZEISELSchen Methoxyl-Bestimmung berichten R. L. HUANG und F. MORSINGH¹. Sie fanden nämlich bei einem Diphenol von untenstehender Formel stets kleine Werte für Methoxylgruppen, ohne daß solche vor-



handen waren. Unter gleichen Bedingungen gibt ein Diphenol, das in der Brücke nur 3 CH₃-Gruppen und 1 H enthält, keine Methoxylzahl, hingegen den theoretischen Wert, wenn an der Stelle X OCH₃-Gruppen eingeführt werden.

H. FREYTAG.

Für die VAN SLYKE-Methode zur Mikrobestimmung aliphatischer Aminogruppen schlagen A. S. HUSSEY und J. E. MAURER² eine verbesserte Arbeitsweise vor. Das VAN SLYKE-Verfahren besteht bekanntlich darin, daß der Aminostickstoff mit salpetrigen Säure (Nitrit-Essigsäure) in Stickstoff (N₂) übergeführt wird, der mit Hilfe der aus der überschüssigen salpetrigen Säure gebildeten Stickoxyde in eine modifizierte HEMPELpipette gespült wird. Hier werden die Stickoxyde in alkalischer Permanganatlösung absorbiert, der verbleibende Stickstoff wird in einer besonderen Gasbürette gemessen. Die Verf. empfehlen nun, die Reaktion im reinem CO₂-Strom (in üblicher Weise aus Trockeneis im DEWARGefäß erzeugt) durchzuführen. Der größte Teil der Stickoxyde wird dann in einer Waschflasche mit gesättigter Lösung von Kaliumdichromat in konz. Schwefelsäure, der Rest in einer zweiten Waschflasche absorbiert, die mit wenigen ml einer Lösung von 10 g Kaliumpermanganat in 100 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung beschickt ist. Schließlich wird das N₂-CO₂-Gemisch in ein Mikronitrometer geleitet, der Stickstoff wird hier über 50%iger Kalilauge gesammelt und wie bei der Mikrobestimmung von Stickstoff nach DUMAS gemessen. Bei dem neuen Verfahren ergeben sich Blindwerte von nur 0,02–0,03 ml gegenüber 0,20–0,30 ml bei der früheren Arbeitsweise. Dementsprechend kommt man mit kleineren Probemengen aus und die ganze Bestimmung erfordert nur 20 min. Der verwendete Apparat mit den wirksamen Absorptionsröhren ist in der Originalarbeit abgebildet und beschrieben.

W. OTTING³ zeigt, daß ein großer Teil der Schwierigkeiten bei Benutzung der Originalapparatur von VAN SLYKE sich durch eine hahnlose Meßbürette vermeiden läßt. Eine solche Konstruktion sieht eine neue Meßbürette und eine neue HEMPELSche Pipette sowie ein zusätzliches Auffanggefäß vor. Das Niveaugefäß besitzt einen Hahn, durch den es gegen die Bürette abgesperrt werden kann. Dieser Hahn kommt aber nur mit Wasser in Berührung. Permanganatlösung und gebildetes

¹ Analyt. Chemistry **24**, 1359 (1952). Univ. of Malaya, Singapore, Malaya.

² Analyt. Chemistry **24**, 1642–1644 (1952). Northwestern Univ., Evanston, Ill. (USA).

³ Chemie-Ing.-Techn. **24**, 452–454 (1952). Max-Planck-Inst. f. mediz. Forsch., Heidelberg.

Mangandioxyd gelangen nicht mehr in die Bürette, wodurch man leichter das Gasvolumen abzulesen vermag. Bei teilweiser Erneuerung der Permanganatlösung kommt sie nicht mit dem Hahnfett in Berührung¹. H. FREYTAG.

Eine Farbreaktion auf Amide und Nitrile, die auf der Bildung von Hydroxamsäuren bzw. Amidoximen bei der Umsetzung mit Hydroxylamin beruht, beschreiben S. SOLOWAY und A. LIPSCHITZ². Diese Reaktion, der bekanntlich Ester, Anhydride, Säurechloride und Imide unterworfen werden können, und deren analytischer Wert in der Violet- bzw. Rotfärbung der Eisen(III)-salze besteht, kann dem Nachweis von Amiden und Nitrilen dienen, wenn man an Stelle der üblichen Lösungsmittel (Methanol, Äthanol und Wasser) ein höher siedendes Lösungsmittel wie Propylenglykol als Reaktionsmedium wählt. Auch Harnstoffderivate, Guanidine, Hydrazine und Amidine werden beim Erhitzen mit Hydroxylamin in Propylenglykol in Hydroxamsäuren übergeführt. Die Reaktionen mit Hydroxylamin werden durch Alkalilauge katalysiert. Durch Anwendung definierter Alkalikonzentrationen gelingt es, einzelne Stoffe bzw. Stoffgruppen voneinander zu unterscheiden. Die Verf. geben 4 Ausführungsarten der Reaktion an. Bei allen verwendet man 30 mg der festen oder 1 Tropfen der flüssigen Probe, versetzt mit Hydroxylaminchlorhydratlösung und eventuell Alkalilauge, erhitzt 2 min zum Sieden, gibt nach dem Abkühlen 0,5–1 ml 5%ige äthanolische $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung und hinreichend methanolische 2 m Salzsäure zu, um den $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Niederschlag zu lösen, und beobachtet dann die etwa entstandene violette oder rote Farbe. Die 4 Ausführungsarten unterscheiden sich dadurch, daß man bei A als Reagenzien je 1 ml m $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ -Lösung und m KOH-Lösung in Methanol, bei B, C und D entsprechende Lösungen in Propylenglykol verwendet, und zwar bei B 2 ml $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ -Lösung, 0 ml KOH-Lösung, bei C 2 ml $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ -Lösung, 1 ml KOH-Lösung, bei D 1 ml $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ -Lösung und 2–6 ml KOH-Lösung. Stets ist eine Blindprobe auszuführen. In einer unbekannten Probe überzeugt man sich zunächst mit Hilfe der Ausführung A), ob Ester, Säurechloride, Anhydride oder Imide zugegen sind, die den Nachweis der Amide und Nitrile stören. Sind störende Stoffe abwesend, so gilt ungefähr folgende Reihenfolge für die Geschwindigkeit der Hydroxylaminolyse: Nach A, also am raschesten reagieren acylierte Aniline mit elektronegativen Gruppen in o- und p-Stellung. Nach B reagieren mit abnehmender Geschwindigkeit Nitrile mit basischen Gruppen, unsubstituierte Amide, N-alkylsubstituierte Amide. Nach C findet man unsubstituierte Nitrile, N-Arylalkylamide, nach D schließlich N-Arylarylamide.

H. FREYTAG.

Ein allgemeiner Nachweis von Epoxyden wurde von R. FUCHS, R. C. WATERS und C. A. VANDERWERF³ ausgearbeitet. Er beruht auf der Umsetzung mit Perjodsäure und Fällung der entstandenen Jodsäure mit Silbernitrat. — *Ausführung.* Man fügt genau 2 Tropfen konz. Salpetersäure zu 2 ml 0,5%iger Perjodsäurelösung und 1 oder 2 Tropfen der zu untersuchenden Lösung. Wasserunlösliche Substanzen löst man vorher in 2 ml Dioxan oder Essigsäure. Man schüttelt und versetzt das Gemisch mit 1 oder 2 Tropfen 5%iger Silbernitratlösung bei Raumtemperatur. In Anwesenheit eines Epoxydes tritt ein weißer Niederschlag sofort oder innerhalb 5 min auf. Eine Blindprobe ist erforderlich. Aldehyde, Ketone und Alkohole geben diese Reaktion nicht, hingegen Äthylenoxyd, Propylenoxyd, Epichlorhydrin, 1,2-Epoxybutan, 2,3-Epoxybutan, 1-Brom-2,3-epoxybutan, Butadienmonoxyd, Cyclopen-

¹ Das neue Gerät kann von der Firma Ludwig Hormuth, Inh. W. E. Vetter, Laboratoriumsapparate, Heidelberg, bezogen werden.

² Analyt. Chemistry **24**, 898–900 (1952). The City College, New York (USA).

³ Analyt. Chemistry **24**, 1514 (1952). Univ. of Kansas, Lawrence, Kan. (USA).

tenoxyd, Cyclohexenoxyd, Styloxyd, p-Chlorstyloxyd und Safoxyd, die im einzelnen geprüft wurden. 1,2-Glykole, α -Oxyaldehyde und -ketone, 1,2-Diketone, α -Oxysäuren stören.

H. FREYTAG.

Für die Bestimmung kleiner Mengen organischer Peroxyde, z. B. Tetralinperoxyd, verwenden E. W. ABRAHAMSON und H. LINSCHITZ¹ das bekannte jodometrische Verfahren, stellten den Endpunkt der Titration aber nicht visuell fest, sondern mit Hilfe der *Dead-Stop-Methode* von C. W. FOULK und A. T. BAWDEN. Die visuelle Bestimmung liefert unbefriedigende Resultate, weil der Stärkeindicator in halbwäbrigem Medium nicht anspricht; außerdem versagt das Verfahren in gefärbten Lösungen oder in Suspensionen, die beim Zerfall der Peroxyde oft entstehen. Mit der Dead-Stop-Methode sind noch Peroxydgehalte von 0,005 m Äquiv. auf etwa 0,5% genau zu erfassen. — *Ausführung*. Man erhitzt ein Gemisch von 30 ml wasserfreiem Isopropylalkohol und 2 ml Eisessig 1 min am Rückflußkühler, fügt langsam 0,2 g Kaliumjodid und nach weiterem 30 sec langem Erhitzen 1—2 ml der zu untersuchenden Peroxydlösung zu. Das Erhitzen unter Rückfluß wird 10 min fortgesetzt, dann verdünnt man mit 5 ml Wasser und titriert mit Thiosulfatlösung (0,001 n bis 0,0002 n). Das Endvolumen soll 25 ml nicht überschreiten. Während der Titration legt man an die Platinelektroden ein allmählich zunehmendes Potential bis zum Maximum von etwa 10 mV in der Nähe des Endpunktes an. Im Endpunkt sinkt der Galvanometerausschlag rasch auf einen sehr kleinen Wert. Gegen Ende der Titration muß die Maßflüssigkeit langsam unter mäßigem Rühren und ständigem Durchleiten von N_2 oder CO_2 zugegeben werden.

A. SCHLEICHER.

Eine neue volumetrische Bestimmungsmethode von Mercaptoverbindungen mit Hilfe von seleniger Säure beschreibt G. FRANCHI². Selendioxyd kann nach früheren Befunden die $N-C-SH$ -Gruppe in $-N-C-OH$ überführen³. A. E. A. WERNER⁴ konnte mit seleniger Säure Thioharnstoff ermitteln, indem er deren Überschuß jodometrisch zurücktitrierte. Nach dem Verfahren des Verf. werden etwa 0,2—0,6 g von 2-Thio-4-methyluracil, Thiosemicarbazon des 4-Acetylaminobenzaldehyds, Diäthylthioarbitursäure usw. auf 100 ml in einer ungefähr 0,1 n Natronlauge gelöst. Zu 10 ml dieser Lösung fügt man 20 ml 0,1 n Lösung von seleniger Säure und 10—20 ml konz. Essigsäure. Man kocht etwa 4 Std unter Rückfluß, wobei sich elementares Selen abscheidet. Nach dem Abkühlen filtriert und wäscht man mit kaltem Wasser. Filtrat und Washwasser verdünnt man auf genau 200 oder 250 ml, schüttelt und entnimmt 5—10 ml. Darin bestimmt man den Überschuß an seleniger Säure, indem man 3 ml 10% iger jodatfreier Kaliumjodidlösung und 5 ml 10% iger Schwefelsäure zusetzt. Man schüttelt einige Male, um das abgeschiedene Selen zu koagulieren und titriert das freigewordene Jod mit 0,1 m Thiosulfatlösung. 1 ml 0,1 m seleniger Säure entsprechen 0,009473 g 2-Thio-4-methyluracil, 0,01335 g Diäthylthioarbitursäure und 0,015752 g Thiosemicarbazon des 4-Acetylaminobenzaldehyds usw. Liegen diese Verbindungen in Tabletten vor, so zerkleinert man sie. Im Falle des Präparates „Femucil“ extrahiert man vorher 0,25—0,50 g mit konz. Essigsäure, verdünnt zur Stammlösung und bestimmt das Phenylthioaracil nach der angegebenen Methode.

H. FREYTAG.

Ein Titrationsverfahren von Formaldehyd gründen K. KONNO, M. KAGEYAMA und T. UEDA⁵ auf folgende Reaktionen: Man versetzt die Formaldehydlösung mit

¹ Analyt. Chemistry **24**, 1355—1356 (1952). Univ. Syracuse, N. Y. (USA).

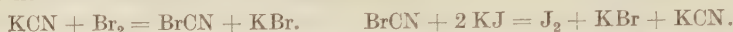
² Ann. Chimica **42**, 701—705 (1952). Ist. Chim. farm., Univ. Siena (Italien).

³ L. MONTI und G. FRANCHI: Gazz. chim. ital. **81**, 764 (1951).

⁴ Analyst (London) **65**, 286 (1940).

⁵ J. pharmac. Soc. Japan **72**, 1153—1156 (1952) [japanisch]; nach engl. Zs.fass. referiert. Japans Wom. Univ. und Pharm. Inst., Keio-Gijuku.

überschüssiger eingestellter KCN-Lösung: $\text{HCHO} + \text{KCN} \rightarrow \text{H}_2\text{COHCN}$. Nach 5 min säuert man mit 20%iger H_3PO_4 an, gibt einen Überschuß an Bromlösung und Phenol dazu, läßt 15 min in der mit einem Glasstopfen versehenen Flasche stehen und versetzt nun mit festem KJ im Überschuß:



Nach weiteren 30 min wird das in Freiheit gesetzte Jod mit Thiosulfatlösung in bekannter Weise mit Stärke als Indicator titriert. Die Menge des Formaldehyds berechnet sich nach der Gleichung: $\text{mg HCHO} = (a - b) f$. a = ml der KCN-Lösung, die auf die Thiosulfatlösung eingestellt wurde; b = ml der Thiosulfatlösung; f = 1,50 mg HCHO bei Verwendung von 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung; f = 0,150 mg HCHO bei Verwendung von 0,01 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. — Die Bestimmung ist ausführbar in Gegenwart von Cl^- , Br^- , S^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ und organischen Substanzen, wenn ihr Bromierungs- oder Oxydationsprodukt kein Jod aus Jodid freimacht.

K. BRODERSEN.

Die colorimetrische Bestimmung von Mikrogrammengen Formaldehyd (z. B. in Bakterienkulturen) kann nach T. NASH¹ auf die Reaktion von HANTZSCH mit Acetylaceton in Ammoniumacetatlösung gegründet werden. Bei pH 6 und Raumtemperatur bildet sich gelbes Diacetyldihydrolutidin, dessen Farbintensität nach 2 Std bei 412 m μ gemessen wird (die molekulare Extinktion bei dieser Wellenlänge beträgt 8000). Man verwendet 0,05 m Acetylaceton und 0,033 m Essigsäure in molarer wäßriger Ammoniumacetatlösung. Sulfid stört. Einzelheiten der Durchführung sollen später mitgeteilt werden.

H. FREYTAG.

Zur Identifizierung von Di- und Triaminoguanidinsalzen schlagen J. P. OLATTA und J. J. PITHA² die DEBYE-SCHERRER-Diagramme an Stelle der Schmelzpunkte vor, weil sich die Schmelzpunkte dieser Substanzen infolge Auftretens eines breiten Temperaturbereichs beim Schmelzen nicht genau festlegen lassen. Für einen Kameradurchmesser von 114,59 mm mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung verwendet man 3 Std Belichtungszeit. Zur Charakterisierung der Substanzen werden die 10 stärksten Interferenzen vermessen und die relativen Intensitäten geschätzt. Zur exakten Festlegung der d-Werte ($d = \frac{\lambda}{\sin \theta}$) eicht man mit reinstem NaCl. Im Original sind die Intensitäten und d-Werte für folgende Substanzen angegeben: $\text{DAG} \cdot \text{HNO}_3$, $(\text{DAG})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{DAG} \cdot 2 \text{HBr}$, $\text{DAG} \cdot \text{HBr}$, $\text{DAG} \cdot \text{HJ}$, $\text{DAG} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{TAG} \cdot \text{HCl}$, $\text{TAG} \cdot \text{HBr}$, $\text{TAG} \cdot \text{HNO}_3$, $(\text{TAG})_3 \cdot (\text{H}_2\text{SO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. (DAG = Diaminoguanidin; TAG = Triaminoguanidin.)

K. BRODERSEN.

Die Bestimmung von Glycerin auf Grund der Oxydation mit Dichromat kann nach D. T. ENGLIS und L. A. WOLLERMAN³ spektrophotometrisch durchgeführt werden, indem man in der ausreagierten Lösung entweder den noch verbliebenen Dichromatrest oder das entstandene dreiwertige Chrom ermittelt. Spektrophotometrische Untersuchungen ergaben, daß Dichromat bei 350 m μ ein Absorptionsmaximum besitzt, das auch in verdünnter Lösung (33 mg/l) sehr deutlich ausgeprägt ist, während Chrom(III)-salz bei dieser Konzentration zwischen 250 und 800 m μ nicht merklich absorbiert. In konzentrierteren Lösungen (5300 mg/l) besitzt wiederum Chrom(III)-salz ein Absorptionsmaximum bei 587 m μ , während Dichromat in diesem Gebiet durchlässig ist. — Man versetzt in einem 250 ml-Meßkolben die zu untersuchende Probe (höchstens 0,25 g Glycerin enthaltend) mit 30 ml

¹ Nature (London) **170**, 976 (1952). Centr. Publ. Health Lab., London NW 9.

² Analyt. Chemistry **24**, 1187—1188 (1952). Michigan State College, East Lansing, Mich. (USA).

³ Analyt. Chemistry **24**, 1983 (1952). Univ. Urbana, Illinois (USA).

$K_2Cr_2O_7$ -Lösung (26,36 mg Cr/ml) und 25 ml konz. Schwefelsäure, erhitzt 20 min im kochenden Wasserbad und füllt nach dem Erkalten mit Wasser zur Marke auf. In einem Teil der Lösung mißt man die Lichtabsorption in einer 10 mm-Küvette bei 587 m μ gegen Blindansatz. Weitere 10 ml der Lösung werden auf 500 ml verdünnt und zur Feststellung des Dichromatgehaltes bei 350 m μ photometriert. Die Auswertung erfolgt an Hand von Eichkurven, die mit Lösungsgemischen von Chrom(III)-sulfat und Kaliumdichromat erhalten werden. Man mischt die Lösungen stets so, daß sie insgesamt die gleiche Chrommenge enthalten wie die 30 ml der angewandten $K_2Cr_2O_7$ -Lösung. Vergleiche der photometrischen Methoden mit titrimetrischen Bestimmungen ergaben gute Übereinstimmung.

H. POHL.

Farbreaktion von Kohlenhydraten mit Anthron. LEONORE HOLLANDER-KOEHLER¹ untersucht an einer großen Zahl von Kohlenhydraten den Verlauf der Farbstärke in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und stellt dabei charakteristische Unterschiede der Reaktionsweise von der Konstitution fest. Zu jedem Ansatz wurden 2,5 ml Lösung mit 50 μ g (reine Hexose) bis 800 μ g (Nucleinsäure) kohlenhydrathaltiger Substanz unter Wasserkühlung mit 5 ml einer 0,2%igen Lösung von Anthron in 95%iger Schwefelsäure vermischt, im Wasserbad (98° C) verschieden lange erhitzt und die dabei entwickelte Grünfärbung nach dem Abkühlen in Wasser bei 620 m μ gemessen. *Aldohexosen* erreichen das Farbmaximum nach 5–10 min langer Erhitzung; längeres Erhitzen bewirkt nur unwesentliche Farbschwächung. Konfigurationsunterschiede drücken sich nicht in der Kurvenform, sondern nur in der Höhe des Farbmaximums aus. Am höchsten und dicht beieinander liegen die Kurven für Glucose, Glykogen, Dextrin und Amylose, weiter darunter die für Galactose, Mannose und Guaran. *Ketohexosen* (Fructose, Inulin, Sorbose) entwickeln die Farbe auffallend schnell (Maximum nach 1–2 min) und erreichen von allen Kohlenhydraten die höchsten Intensitätswerte, aber die Farbstärke nimmt mit längerer Erhitzung deutlich wieder ab. *Pentosen* ergeben durchweg schwächere Färbungen als Hexosen, und auf einen steilen Anstieg (Maximum nach 1–2 min) folgt ein fast ebenso steiler Abfall. — Indifferente Substituenten, z. B. die Acetylgruppen im Acetylxylylan, „verdünnen“ die Färbung, ohne die Kurvenform zu beeinflussen. — Mischungen verschiedener Zuckerarten, wie Glucose und Fructose im Rohrzucker, ergeben Farbintensitäts-Erhitzungszeit-Kurven, die die Resultanten aus den Kurven der Einzelbestandteile darstellen. — Eine Färbung mit Anthron tritt nur dann ein, wenn zwischen den C-Atomen 2 und 3 der Zucker unter Bildung von Furfurolderivaten Wasser abgespalten werden kann²; deshalb geben z. B. Glucosamin und Glucuronsäurelacton keine Färbung. Auch die Carbonylgruppe ist notwendig, da z. B. wohl Sorbose, aber nicht Sorbit mit Anthron reagiert. Die verschiedene Stellung der Carbonylgruppe bei Aldosen und Ketosen verursacht die Reaktionsunterschiede dieser beiden Gruppen. Andererseits ist die Länge der Kohlenstoffkette verantwortlich für die verschiedene Farbintensität bei Aldohexosen und Aldopentosen. — Die Gestalt der Farbstärke-Reaktionszeit-Kurve kann bei Kohlenhydraten unbekannter Zusammensetzung Aufschluß über die Komponenten geben.

Die Bestimmung von Pentosen mit Anthron litt bisher unter dem Übelstand, daß im Gegensatz zu allen übrigen Kohlenhydraten die sonst der Messung zugrunde gelegte intensive Blaugrünfärbung nach kurzem Erscheinen in eine blasser, gelbbraune Färbung ohne deutliches Absorptionsmaximum überging. Nach R. R. BRIDGES³ beruht dieses Ausblassen auf Zerstörung des Farbstoffs durch längere Ein-

¹ Analyt. Chemistry **24**, 1576–1579 (1952). Inst. Cancer Res. u. Lankenau Hospital, Philadelphia, Pa. (USA).

² Vgl. L. SATTLER und F. W. ZERBAN: Science **108**, 207 (1948); J. Amer. chem. Soc. **72**, 3815 (1950).

³ Analyt. Chemistry **24**, 2004–2005 (1952). Masonite Corp., Laurel, Miss. (USA).

wirkung der beim Mischen der Zuckerlösung mit dem Anthron-Schwefelsäure-reagens entstehenden höheren Temperatur von 95° C und läßt sich vermeiden, wenn man nach kurzem Durchmischen den Ansatz sofort in Eiswasser abkühlt. Die nun dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz folgende normale Blaugrünfärbung hält sich bei Raumtemperatur etwa 1 Std unverändert und besitzt ihr Absorptionsmaximum wie bei den übrigen Kohlenhydraten bei 620 m μ . — *Ausführung.* Man unterschichtet in einem Reagensglas 2 ml 0,001—0,01% Pentosen enthaltende wäßrige Analysenlösung mit 4 ml einer 0,05 gewichtsprozentigen Anthronlösung in konz. Schwefelsäure, vermischt durch 10 sec langes heftiges Schütteln, taucht sofort für 5 min in Eiswasser, erwärmt wieder auf Zimmertemperatur und colorimetriert.

F. NEUMANN.

Die MOLISCH-Reaktion auf Kohlenhydrate mit α -Naphthol führt man nach A. W. DEVOR¹ bei sehr kleinen Zuckermengen zweckmäßigerweise mit vorher sulfoniertem α -Naphthol aus. Zur Entfernung von farbigen Verunreinigungen isoliert man nach einer weiteren Arbeit desselben Verf.² die α -Naphtholsulfonsäure zwischendurch in kristallisierter Form. Man erwärmt gelinde eine Mischung von 15 g gereinigtem Naphthol mit 28—30 ml konz. Schwefelsäure und rührt, bis eine Paste entsteht. Nach mehrstündigem Stehen (am besten über Nacht) zerdrückt man die klumpige Masse und löst sie unter Rühren in 25 ml warmem Wasser auf. Im Verlaufe von mindestens 16 Std, zuerst bei Zimmertemperatur, dann im Kühlschrank, kristallisiert die Sulfonsäure aus. Man saugt sie auf einer Glasfritte ab, wäscht mit 1—2 ml Eiswasser nach und trocknet im Exsiccator über Schwefelsäure. Die Kristalle (Ausbeute etwa 20 g) sind fast weiß und ergeben eine praktisch farblose Lösung.

F. NEUMANN.

Gemische der o- und p-Isomeren alkylierter Phenole können nach H. HART³ auf Grund der Unterschiede in der UV-Absorption analysiert werden. Bei den beiden α -Phenyläthylphenolen treten in Cyclohexanlösung die größten Unterschiede in der Lichtabsorption bei 273 und 285 m μ auf. Die Extinktionen sind hier lineare Funktionen der gewichtsprozentischen Zusammensetzung der Gemische. Die Methode ist brauchbar zur Bestimmung von 5—95% des einen Isomeren im anderen mit einem absoluten Fehler von 1%. Wenn auch Metaisomere dabei sind, werden diese zusammen mit den Orthoisomeren ausgemessen. Die Messungen erfolgen mit dem Beckman-Spektrophotometer in 10 mm-Quarzküvetten. Zur Aufstellung der Eichkurven dienen die reinen o- und p-Isomeren. Isomerenpaare anderer alkylierter Phenole können auf die gleiche Art analysiert werden. Die zur Analyse am besten geeigneten Wellenlängen müssen von Fall zu Fall ermittelt werden; sie liegen aber im allgemeinen im Bereich von 273 ± 2 und 285 ± 2 m μ .

H. POHL.

Zum Nachweis von β -Naphthol eignet sich nach F. HÜTER⁴ die *Fluoreszenz in konz. Schwefelsäure* (D. 1,84). Sie erscheint zuerst gelb. Die Lösung selbst ist citronengelb gefärbt, entfärbt sich binnen etwa 30 min, wobei die Fluoreszenz ins Blauviolette übergeht. Diese Zeit läßt sich durch Erwärmen abkürzen. Erhitzt man nach dieser Zeit, so bildet sich ein undurchsichtiges, olivgrünes Reaktionsgemisch, das bei Tageslicht stark grün, im filtrierten UV weißlichfahlblau fluoresciert. β -Naphthol, 1:100000 verdünnt, fluoresciert noch deutlich blauviolett. In Verdünnung 1:100000000 beobachtet man noch schwach grauviolette Fluoreszenz. Diese Erscheinung dürfte

¹ J. Amer. chem. Soc. **72**, 2008 (1950).

² Analyt. Chemistry **24**, 1626 (1952). South Dakota State Coll., Brookings, S. D.

³ Analyt. Chemistry **24**, 1500—1501 (1952). Kedzie Chem. Lab., Michigan State College, East Lansing, Mich. (USA).

⁴ Arzneimitt.-Forsch. **2**, 447—448 (1952). Chemotherapeut. Forsch.-Inst. „Georg-Speyer-Haus“, Frankfurt/M.

auf Umsetzung mit der Schwefelsäure beruhen. Eine neutrale Lösung von 10 mg β -Naphthol in Diäthylenglykol ($n_D^{20} = 1,4545$) fluoresciert ähnlich ultramarinblau wie in 5 n Natronlauge. Zur Ergänzung der Unterscheidungsvorschrift nach DAB 6 sollen α - und β -Naphthol in Glycerin gelöst untersucht werden. Die Fluoreszenz des ersteren ist graugrün, in 2 n Natronlauge und verdünntem Ammoniak seegrün, des letzteren violett bzw. beide Male blaviolett. Die Fluoreszenz in Glycerin wäre vorzuziehen. In Triäthanolamin gelöstes β -Naphthol liefert eine noch bei Verdünnung 1:100000 erkennbare ultramarinblaue Fluoreszenz mit weißlichem Schimmer. Sie ist stärker als in Alkalilösungen. Auf Whatman-Papier Nr. 1 lassen sich nach dem Abtupfen ihrer warmen Triäthanolaminlösungen noch $0,1 \mu\text{g}$ β -Naphthol durch die blaue Fluoreszenz nachweisen.

H. FREYTAG.

Fluorendervative können nach E. SAWICKI¹ auf Grund der Farbreaktion mit Aceton in Gegenwart von Alkali in 3 Gruppen eingeteilt werden. Die erste Gruppe, die eine blaugüne Färbung liefert, umfaßt Fluoren selbst und solche Abkömmlinge, die an der 2-Stellung eine elektronanziehende Gruppe besitzen, z. B. Chlor, Nitro- oder Acetylgruppe. Gruppen mit Säurewasserstoff verhindern die Reaktion. Die zweite Gruppe mit elektronabstoßenden Gruppen in 2-Stellung ergeben weniger lebhafte Färbungen zwischen schwach gelblich, rosa und bräunlich. Die dritte Gruppe bilden Fluorenabkömmlinge mit elektronanziehenden Gruppen in m-Stellung. Sie geben eine violette Färbung. Diese tritt auch auf, wenn 2-Nitrofluorenon mit Ketonen reagiert, die eine aktive Methylengruppe besitzen. Cyclopentanon gibt z. B. mit einer alkalisch gesättigten alkoholischen Lösung von 2-Nitrofluorenon noch bei einer Verdünnung von 1:10000 eine erkennbare Färbung.

H. ZELLNER.

Zur quantitativen Bestimmung von 1,5- und 2,7-Naphthalindisulfosäuren und von 2,6- und 2,7-Disulfosäuren in Gegenwart der 1,3-, 1,6- und 1,7-Isomeren, d. h. in bei niedrigen Temperaturen (bis 120°C) und bei hohen Temperaturen (140 bis 165°C) erhaltenen Sulfurierungsgemischen, wird von A. A. SPRYSKOV und B. J. KARAVAEV² die Fähigkeit dieser Säuren, mit Benzidin schwerlösliche Salze zu bilden, herangezogen. Am schwersten löslich sind die Salze der 2,6- und 1,5-Disulfosäuren, welche schon bei 60 – 65°C quantitativ gefällt werden. Das Benzidinsalz der 2,7-Disulfosäure ist leichter löslich und fällt erst beim Abkühlen auf 0°C , jedoch nicht quantitativ, aus. Zur Erzielung genauer Analysenergebnisse muß ein konstanter Korrekturfaktor eingeführt werden. Der Bestimmungsfehler liegt bei 2,6-Disulfosäure unter 1%, bei 1,5- und 2,7-Isomeren bei 2 parallelen Analysen unter 2%. — Man löst 1 g Sulfosäuregemisch in 50 ml Wasser, neutralisiert mit 0,5 n Lauge und verdünnt auf 175 ml. Zur siedenden Lösung werden 25 ml 10%ige Bariumchloridlösung und nach einigen min 50 ml Benzidinchlorhydratlösung (20 g Benzidin und 25 ml Salzsäure [1,19] in 1 l Wasser) zugegeben, worauf man erneut zum Sieden bringt. Man kühlt auf 60 – 65°C ab, filtriert den Niederschlag des Benzidinsalzes der 1,5- oder 2,6-Disulfosäure ab, wäscht mit Wasser chlorfrei, spült in ein Glas und titriert mit 0,1 n Lauge in Gegenwart von Phenolphthalein. Das Filtrat wird auf 0°C abgekühlt, das ausgeschiedene Benzidinsalz der 2,7-Disulfosäure getrennt, 5 mal mit je 5 ml Eiswasser gewaschen und mit 0,1 n Lauge titriert. Der Gehalt der 2,7-Disulfosäure errechnet sich nach der Formel $(1,44a + 2,26)/s$, wobei a die verbrauchten ml 0,1 n Lauge, s die Einwaage, 2,26 einen Korrekturfaktor bedeuten. Der Gehalt der 1,5- und 2,6-Isomeren wird nach der gleichen Formel gefunden, jedoch ohne Korrekturfaktor. 1,5-Disulfosäure wird zu 99%, 2,6-Disulfosäure zu 100% und 2,7-Disulfosäure zu 96,5% gefällt.

A. TROFIMOW.

¹ Analyt. Chemistry **24**, 1204–1205 (1952). Univ. of Florida, Gainesville, Fla. (USA).

² Z. Obšč. Chim. **22**, 1620–1624 (1952) [Russisch]. Chemisch-technisches Inst., Ivanov.

Eine Bestimmungsmethode für p-Acetylaminobenzaldehyd-thiosemicarbazon mit dem Reagens von GROTE haben J. GOOTJES und W. T. NAUTA¹ und in ähnlicher Weise auch W. DODEN und R. KOPF² ausgearbeitet. J. GOOTJES, J. H. BOS und W. T. NAUTA³ haben beide Methoden miteinander verglichen und kommen zu dem Ergebnis, daß die Farbtintensität nach ihrer Methode stärker sei und diese daher Vorteile biete. Das GROTESche Reagens wird auf folgende Weise bereitet: 2 g Nitroprussidnatrium und 2 g Hydroxylaminhydrochlorid werden in 40 ml Wasser aufgelöst, hierauf werden 4 g Natriumhydrogencarbonat zugefügt. Nach Aufhören der Gasentwicklung gibt man 0,1 ml Brom hinzu. Das Reagens wird nach vollzogener Umsetzung filtriert und auf 100 ml aufgefüllt. Nach eintägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur ist das Reagens gebrauchsfertig und bei Lagerung im Eisschrank etwa 1 Monat haltbar. Nach GOOTJES und NAUTA wird dann folgendermaßen gearbeitet: In ein Reagensglas gibt man 2 ml Pufferlösung (90 ml 0,1 m Citronensäurelösung mit 10 ml 0,2 m Dinatriumphosphatlösung). Nach Zufügen von 0,2—5 ml Standardlösung (50 mg p-Acetylaminobenzaldehydthiosemicarbazon in 1000 ml Wasser gelöst) wird mit Wasser auf 10 ml aufgefüllt. Dann versetzt man mit 0,5 ml des Reagens und mißt nach 1 Std die Extinktion der Lösung bei 620 μ gegen einen Blindversuch. L. ACKER.

Verschiedene Gruppen von organischen Halogenverbindungen reagieren mit Aminen unter Abspaltung des Halogens verschieden schnell. Diese Eigenschaft benutzt G. SALOMON⁴ zur Identifizierung und quantitativen Bestimmung von einzelnen Gliedern und von Gemischen monomerer und polymerer organischer Halogenide. Man verfolgt dazu unter genau festgelegten Reaktionsbedingungen, wozu u. a. auch die Art des verwendeten Amins gehört, die zeitliche Zunahme des durch Silbernitrat fällbaren Halogenid-Ions (VOLHARD-Methode). Je nach der Struktur der organischen Halogenide bestehen charakteristische Unterschiede im Reaktionsverlauf, die bei graphischer Darstellung der Halogenabspaltung in Abhängigkeit von der Zeit besonders deutlich werden und worüber die folgende Aufstellung einen ungefähren Überblick gibt.

Amin	Lösungsmittel	Temperatur °C	Schnelle Reaktion	Langsame Reaktion	Keine Reaktion
Anilin	Nitrobenzol	50	Tertiäre Bromide	Sekundäre Chloride	—
Anilin	Nitrobenzol	50	Allylchloride	Tertiäre Chloride	—
Piperidin	Xylol	50	Allylchloride	—	Tertiäre Chloride
Anilin	kein Lösungsm.	70	Allyl- u. tert. Chloride	—	Vinyl- chloride
Anilin	Nitrobenzol	70	Allylchloride	Tertiäre Chloride	Vinyl- chloride

Die Anwendbarkeit seiner Methode zeigt der Verf. an Beispielen über die Identifizierung von Chlorkautschuken, die Reaktionsfähigkeit einiger Vinylpolymeren, die Analyse von Hydrochloriden natürlicher und künstlicher Kautschuke und die quantitative Analyse einiger Mischungen von Polymeren. F. NEUMANN.

¹ Pharm. Weekbl. 85, 869 (1950).

² Klin. Wschr. 1951, 481.

³ Pharm. Weekbl. 88, 184—187 (1953). Freie Univ. Amsterdam.

⁴ Analyst (London) 77, 1017—1024 (1952). Rubber-Stichting, Delft (Holland).